

ÉVALUATION DU PROCESSUS ANALYTIQUES POUR LES ÉLÉMENTS
DU GROUPE DU PLATINE ET OR DANS LES LABORATOIRES
GÉOCHIMIQUES DE L'UQAC.

Par Catherine Lavoie

Mémoire présenté dans le cadre du cours de
Projet de fin d'études
(6SCT00604)

TABLE DES MATIÈRES

| | PAGES |
|---|-------|
| LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES..... | III |
| RÉSUMÉ..... | IV |
| INTRODUCTION..... | 1 |
| PRÉPARATION DES POUDRES POUR LA FUSION ET DISSOLUTION DES BOUTONS DE SULFURE DE NICKEL | 3 |
| 1- BROYAGE..... | 3 |
| 2- FUSION..... | 4 |
| 3- DISSOLUTION DU BOUTON..... | 14 |
| 4- PROCÉDURES D'ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE.... | 15 |
| DÉFINITION DE PRÉCISION ET EXACTITUDE..... | 20 |
| CALIBRATION..... | 26 |
| INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS..... | 35 |
| CONCLUSION..... | 47 |
| REMERCIEMENTS..... | 48 |
| RÉFÉRENCES..... | 49 |

LISTE DE TABLEAUX ET FIGURES

| | PAGES |
|---|-------|
| TABLEAU 1 QUANTITÉ DE POUDRE DE RÉACTIFS À UTILISER..... | 19 |
| TABLEAU 2 DEMI-VIE ET ÉNERGIE DES ÉLÉMENTS DU GROUPE DU PLATINE ET OR..... | 19 |
| TABLEAU 3 CALCUL DU COEFFICIENT DE VARIATION..... | 23 |
| TABLEAU 4 RÉSULTATS DES STANDARDS ANALYSÉS..... | 28 |
| TABLEAU 5 COMPARAISON UQAC VS RÉFÉRENCES..... | 38 |
| TABLEAU 6 RÉSULTATS CENSURÉS VS NON-CENSURÉS..... | 39 |
| | |
| FIGURE 1 ÉCHANTILLON À LA SORTIE DU FOUR..... | 12 |
| FIGURE 2 BOUTON DE SULFURE..... | 13 |
| FIGURE 3 FILTRATION DE L'ACIDE..... | 16 |
| FIGURE 4 APPAREIL DE COMPTAGE..... | 18 |
| FIGURE 5 GRAPHIQUE DE LA CONCENTRATION ACCEPTÉE VS UQAC IR-OS | 31 |
| FIGURE 6 GRAPHIQUE DE LA CONCENTRATION ACCEPTÉE VS UQAC RU-RH | 32 |
| FIGURE 7 GRAPHIQUE DE LA CONCENTRATION ACCEPTÉE VS UQAC PD-AU | 33 |
| FIGURE 8 GRAPHIQUE DE LA CONCENTRATION ACCEPTÉE VS UQAC PT... | 34 |
| FIGURE 9 GRAPHIQUE DE LA CONCENTRATION VS C.V. IR-OS..... | 43 |
| FIGURE 10 GRAPHIQUE DE LA CONCENTRATION VS C.V. RU-RH..... | 44 |
| FIGURE 11 GRAPHIQUE DE LA CONCENTRATION VS C.V. AU-RE..... | 45 |
| FIGURE 12 GRAPHIQUE DE LA CONCENTRATION VS C.V. PD-PT..... | 46 |

RESUMÉ

Cette étude porte sur l'évaluation de l'exactitude et de la précision des analyses des EGP et d'Au à l'UQAC. Il est également possible de déterminer la limite de détection des échantillons analysés.

Les valeurs connues des EGP et d'Au de sept standards internationaux furent utilisés pour vérifier l'exactitude des analyses effectuées à l'UQAC. La précision fut déterminée à l'aide du coefficient de variation (i.e. écart-type sur la moyenne des résultats), pour les analyses répétées de standards différents avec des concentrations en EGP et Au variables. La limite de détection fut établie graphiquement, grâce au tracé de la concentration en fonction du coefficient de variation. La limite de détection se définit autour d'une valeur de 30% du coefficient de variation.

L'évaluation de l'exactitude indique qu'une recalibration de l'appareil d'INAA serait nécessaire pour le palladium seulement; les autres EGP et Au ayant des valeurs censurées ne dépassant pas 5% d'erreur. Les graphiques de l'évaluation de la précision démontrent qu'une baisse de la concentration augmente le pourcentage d'erreur. Seulement Au et Re indiquent que les erreurs provenant de la manipulation et/ou de l'homogénéité de l'échantillon sont importantes. La limite de détection pour chaque élément est de 6 ppb pour le Pt, 5 ppb pour le Pd, 1 ppb pour l'Os, 0.01 ppb pour l'Ir, 3 ppb pour le Ru et 0.02 ppb pour le Rh.

INTRODUCTION

En générale il est important d'avoir de bonnes analyses pour différentes raisons. D'abord, elles permettent d'avoir une bonne estimation de la teneur économique d'un site étudié. Ensuite, il est de scientifiquement nécessaire d'obtenir des résultats similaires des analyses répétées d'un même échantillon. Finalement, la comparaison des résultats obtenus à l'UQAC avec ceux d'autres laboratoires d'analyse, maintient en jeu la réputation de nos laboratoires.

La présente étude porte sur l'évaluation du processus analytique pour les éléments du groupe du platine (Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd, Au et Re) et de l'or dans les laboratoires géochimiques de l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC).

La méthode d'analyse des éléments du groupe du platine (EPG) et de l'or (Au) à l'UQAC, se base sur la méthode de Robert et al (1971), valable pour des échantillons silicatés et sulfureux avec un faible pourcentage de cuivre et de graphite. En effet, un problème surgit lorsque l'on analyse des échantillons riches en cuivre ou graphite, car on se retrouve avec trop de résidus, ce qui produit des interférences durant l'analyse du spectre d'INAA (Analyse par Activation Neutronique Instrumentale). Nous décrirons dans cette étude la méthode de Robert et al (1971) ainsi qu'une

adaptation pour ce type d'échantillon.

Un autre objectif visé par ce projet, est d'effectuer une étude de la précision et de l'exactitude des résultats obtenus à l'UQAC. Cette étude se base sur la reproductibilité des analyses des standards - ce qui permet d'évaluer la précision, et sur la calibration des instruments d'INAA d'après les standards de référence - ce qui permet d'évaluer l'exactitude.

PRÉPARATION DES POUDRES POUR LA FUSION
ET LA DISSOLUTION DES BOUTONS DE SULFURE DE NICKEL

Le processus d'analyse des éléments du groupe du platine (EGP) et de l'or se résume en quatre étapes principales.

La première étape consiste à broyer les échantillons. La deuxième étape utilise la fusion afin de séparer les oxydes et les silicates des EGP et Au à l'aide du sulfure de Ni. La troisième étape, la dilution, sépare les EGP et Au des sulfures (Ni, Cu, As, Sb, Se). La quatrième étape consiste à irradier les échantillons. Finalement la lecture de spectre permet de déterminer la quantité de EGP et Au présent dans l'échantillon.

1) BROYAGE

Les échantillons doivent être broyés au "shatter-box" de tungstène car le "shatter-box" d'alumine entraîne malheureusement un processus de broyage trop long. En effet, nous avons besoin d'au moins 100 g. d'échantillon et le "shatter-box" d'alumine ne permet de broyer que 10-15 g. d'échantillon à la fois - et ce dans un délai d'environ 10 minutes. La grosseur adéquate des grains se situe aux environs de 200 mesh.

2) FUSION

2-1) "BLANK"

Il est important d'effectuer un "blank" des éléments de S, Ni, NaCO₃ et Na₂BO₄, afin de vérifier si ces éléments n'apporteront pas de contamination aux analyses. Ceci peut s'effectuer à chaque arrivée de nouvelle quantité de ces éléments au laboratoire.

Le blank est constitué de;

- 10 g. de S
- 16 g. de Ni
- 30 g. de NaCO₃
- 60 g. de Na₂BO₄
- 50 g. de SiO₂ pour remplacer l'échantillon

A l'UQAC, le "blank" contient généralement moins que la limite de détection pour les éléments Os, Ir, Rh, Pt et Pd, 2 à 5 ppb pour le Ru et 0.1 à 0.3 ppb pour l'Au. L'Au provient de la silice utilisée pour remplacer l'échantillon. On en déduit que la contamination provenant du matériel utilisé est insignifiante, exceptée pour le Ru. La contamination pour le Ru signifie que 5 ppb doivent être soustraient de chaque résultats analysés à l'UQAC.

2-2) PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Il est important de s'assurer de la fiabilité de chaque analyse. A L'UQAC, pour l'analyse des EGP et

Au, on utilise un standard (AX-90) avec chaque envoi d'échantillons pour l'irradiation à l'École polytechnique de Montréal.

Il est également important que le manipulateur soit au courant du risque élevé de mélange des poudres. Aussi, lors des procédures de préparation des poudres, de fusion et de dissolution, il est primordial d'établir un processus clair où chaque échantillon demeure bien identifié.

Avant de déterminer la quantité de poudre de sulfures et de réactifs à utiliser, il faut connaître le pourcentage de sulfures (Cu, Ni, S) contenu dans les échantillons, afin de respecter la proportion d'une mole de Ni pour une mole de S et d'obtenir ainsi un bouton de sulfure de Ni (Tableau I).

A partir de ces résultats, il est possible de déterminer si les échantillons font partie de la classe A (avec moins d'un pour cent de sulfures ou graphite); selon la méthode de Robert et al (1971), ou de la classe B (avec plus d'un pour cent de sulfure ou graphite).

2-3) CLASSE A

(Roches avec moins d'un pour cent de sulfure ou graphite)

Afin d'obtenir un bouton de sulfure d'environ 26

g., on utilise la recette suivante;

- 50 g. de poudre d'échantillon
- 10 g. de soufre
- 16 g. de nickel
- 30 g. de carbonate de sodium (NaCO_3)
- 60 g. de borate de sodium (Na_2BO_4)

On dépose ces éléments dans un creuset en céramique.

2-4) CLASSE B

(Roches avec plus d'un pour cent de sulfure ou graphite)

La proportion flux / échantillon / Ni / S, doit être de 2 / 1 / 0.33 / 0.2 . La taille de l'échantillon est généralement de 50, 25, 10 ou 5 g. et la quantité de poudre à ajouter est déterminée par le S ou le Cu, lesquels donnent la valeur la plus basse.

2-4-1) ÉCHANTILLON AVEC FORT POURCENTAGE DE CUIVRE

Le pourcentage de cuivre de l'échantillon influence la quantité de poudre de l'échantillon à utiliser pour la fusion. Une grande concentration de cuivre amène trop de résidus ce qui fausse les résultats. On doit avoir moins de deux grammes de Cu dans le bouton.

La formule, pour calculer la quantité de poudre de l'échantillon à utiliser, est la suivante;

$$x = (2 / \% \text{ de Cu }) * 100$$

Exemple;

a) Si l'échantillon contient 5 % de Cu;

$$x < (2 / 5) * 100$$

$$x < 40 \text{ g.}$$

donc au lieu d'utiliser 50 g. de poudre d'échantillon, on débute à 25 g. et le flux du Ni et S est réduit de la moitié.

b) Si l'échantillon contient 33 % de Cu;

$$x < 2 / 0.33$$

$$x < 6.66 \text{ g.}$$

donc au lieu de 50 g. de poudre d'échantillon, on utilise 5 g. et le flux du Ni et S est réduit de 1/5.

2-4-2) ÉCHANTILLON AVEC FORT POURCENTAGE DE SOUFRE

La quantité de soufre à utiliser ne doit pas dépasser 10 g. pour 50 g. d'échantillon. Il faudra toujours soustraire le pourcentage de soufre présent dans l'échantillon à celui qui est ajouté:
 $10 \text{ g.} - (\% \text{ de S}/100) * \text{le poids de l'échantillon.}$

Exemple;

a) Si un échantillon contient 10 % de S pour une quantité de poudre de 50 g.

$10 \text{ g.} - (0.1 * 50 \text{ g.}) = 5 \text{ g.}$ de S au lieu
de 10 g.

b) Si l'échantillon à une quantité de S supérieure à 20 %, il n'est plus nécessaire d'ajouter du S. Il faudra réduire la quantité de poudre de l'échantillon de façon à toujours conserver la quantité de 10 g. de S dans la recette.

Formule;

$10 \text{ g.} / (\% \text{ de S} / 100) = \text{Poids de l'échantillon}$

Exemple;

b-1) Si un échantillon contient 30 % de S, la quantité d'échantillon à ajouter sera:
 $10 \text{ g.} / 0.3 = 33.3 \text{ g.}$ et on utilise 25 g. d'échantillon.

b-2) Si un échantillon contenait initialement 33 % de Cu et a 30 % de S, la quantité de S devra s'ajuster à la quantité préalable de poudre d'échantillon. A cause du Cu on utilise 5 g.
donc; $2 - (0.3 * 5) = 0.5 \text{ g.}$

c) Il faudra ajouter de la silice si la quantité de soufre est supérieure à 8% afin d'aider la fusion à bien se produire.

Recette générale pour 50 g. d'échantillon:

- Si S < 8 % pas de SiO₂.

- Si $8 \% < S < 15 \%$ ajouter 5 g. de SiO_2 .
- Si $15 \% < S < 30 \%$ ajouter 10 g. de SiO_2 .
- Si $30 \% < S < 40 \%$ ajouter 13 g. de SiO_2 .

Pour une quantité d'échantillon de 5 g., on divise la quantité de SiO_2 à ajouter par deux.

2-4-3) ÉCHANTILLON AVEC FORT POURCENTAGE DE NICKEL.

La quantité de Ni ne doit pas dépasser 16 g. pour 50 g. d'échantillon. Il faudra toujours soustraire la quantité présente dans l'échantillon à celle qui est ajoutée, c'est à dire: $16 \text{ g.} - (\% \text{ de Ni} / 100) \times \text{le poids de l'échantillon.}$

Exemple;

a) Si un échantillon contient 10 % de Ni et a un poids de 50 g.;

$$16 \text{ g.} - (0.1 \times 50) = 11 \text{ g. de Ni à}$$

ajouter au lieu de 16 g.

b) Si on reprend l'exemple b-2 précédent (2-4-2)

avec 33 % de Cu, 30 % de S et 10 % de Ni.

Pour une poudre d'échantillon de 5 g. la quantité de Ni ne dit pas dépasser 3.5 g. donc:

$$3.5 - (0.1 \times 6.66) = 2.83 \text{ g. à ajouter}$$

2-2-4) ÉCHANTILLON AVEC FORT POURCENTAGE DE GRAPHITE

Les échantillons avec fort pourcentage de

graphite nécessitent une "pré-cuisson" de trois heures à 1000°C afin de permettre au carbone contenu dans l'échantillon de se volatiliser. Il est préférable d'ouvrir le four à des intervalles de 30 minutes; afin de permettre à l'air du four, qui devient saturé en carbone, de se renouveler.

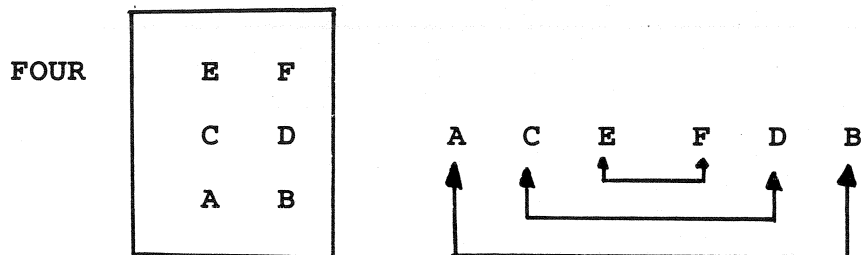
2-3) MISE AU FOUR

2-3-1) Avant de placer les creusets au four il est très important que les poudres soient bien brassées. On peut facilement placer chaque contenu individuel du creuset sur une feuille de papier et le mélanger, obtenant ainsi un mélange homogène.

2-3-2) La formation des boutons de sulfures se produit par fusion à 1000°C pendant une heure et demie. Il faut préalablement chauffer le four pour qu'il atteigne les 1000°C (prévoir 2-3 heures.)

2-3-3) Lorsque l'on entre les échantillons au four, il est important de procéder méthodiquement. Par exemple si l'on dispose de six creusets identifiés de A à F, et que l'on veut se

souvenir de l'identification de chaque creuset, il est préférable de procéder ainsi:



- En premier les creusets du fond (E F).
- En deuxième les creusets du milieu (C D).
- En dernier les creusets du bord (A B).

2-3-4) Après la fusion, il faut retirer les creusets du four et les laisser refroidir (environ deux heures) (Figure 1). Pour extirper le bouton de sulfure, il faut briser le creuset et le verre d'obsidienne qui s'est formé. Il faut faire attention de ne pas briser le bouton de sulfure qui se trouve au fond du creuset. (Figure 2)

Lorsque le bouton de sulfure est bien formé, il ne reste pas de goutelettes de sulfures à travers le verre, ce qui signifierait une mixtion incomplète.

Un bouton de sulfure normal pèse environ 26 g. (16 g. de Ni + 10 g. de S). Si le poids

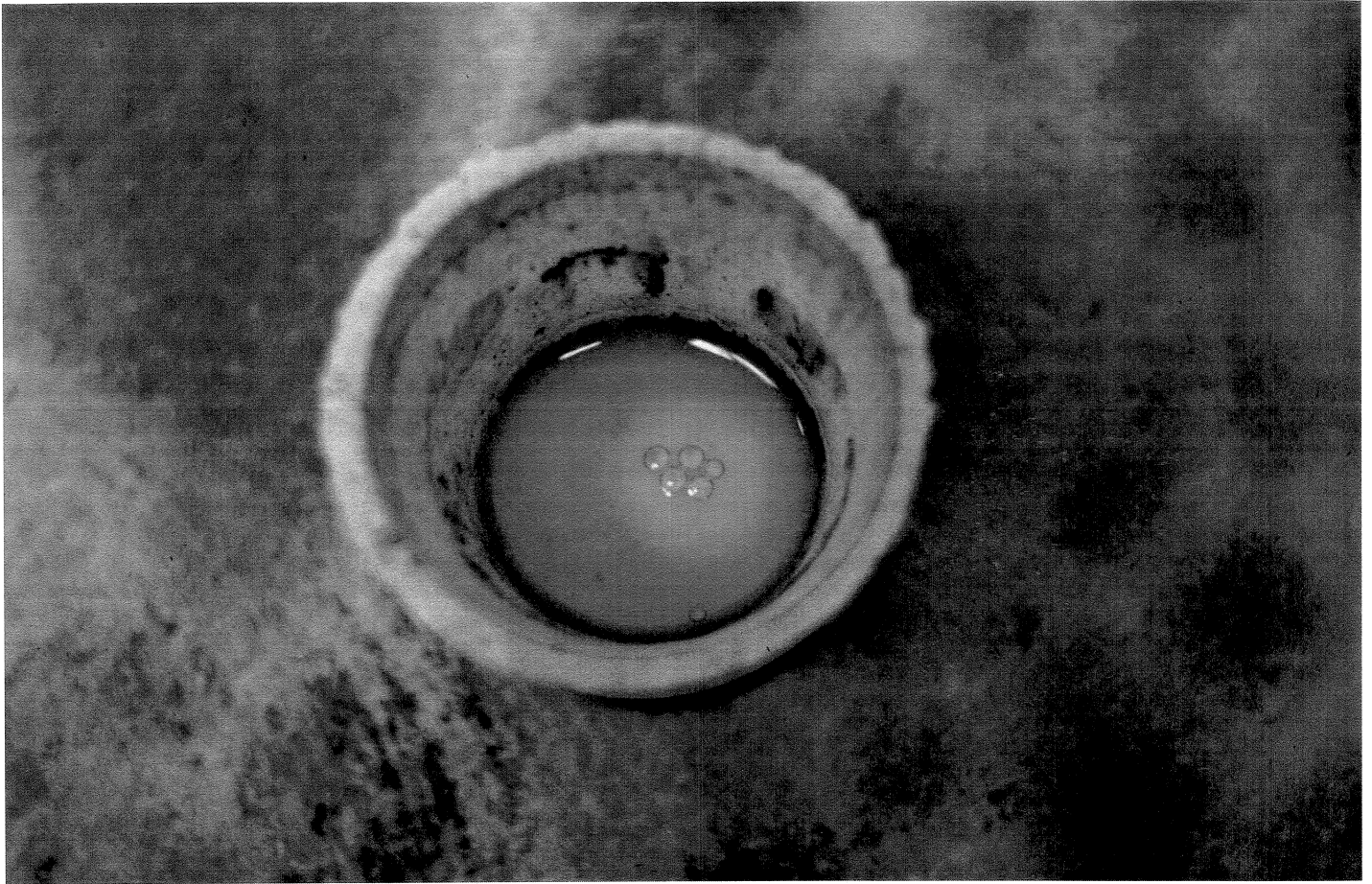


FIGURE 1 : Echantillon à la sortie du four.



FIGURE 2 : Bouton de sulfure.

est inférieure à 26 g., ceci signifie qu'il y a eu une séparation incomplète entre les silicates et les sulfures. Par contre un poids supérieur indique une mauvaise quantité d'ingrédients.

2-3-5) On place les boutons de sulfure dans des sacs en plastique bien identifiés. Les boutons de sulfures peuvent demeurer dans cet état plusieurs jours sans subir d'altération.

3) DISSOLUTION DU BOUTON

Il est important de noter que le temps de délai entre le broyage et la dissolution du bouton ne doit pas dépasser une journée car cette matière est sujette à l'oxydation.

3-1) Il est nécessaire de broyer le bouton de sulfure afin d'éviter un processus de dissolution trop long. Les morceaux ne devraient pas dépasser 2-3 mm de diamètre. Il est essentiel de ne pas perdre de morceaux du bouton de sulfure et d'identifier le béccher dans lequel on dépose les morceaux de sulfures.

3-2) Le processus de dissolution doit être prévu pour une journée entière (environ six heures). On place le

bouton broyé dans un bécher rempli au trois quart d'acide chloridrique à 36%. On place le bécher sur une plaque chauffante avec une montre de verre, et on laisse chauffer lentement. La dissolution est complète lorsqu'il n'y a plus d'effervescence et que l'acide est de couleur vert clair. Ensuite, il est possible de passer à l'étape de filtration de l'acide afin de récolter les EGP sur un papier filtre et de l'expédier pour l'irradiation. (Figure 3).

4) PROCÉDURES D'ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

L'analyse par activation neutronique est une méthode instrumentale qui enregistre le spectre de rayons gamma émis entre 0 et 1647.7 KeV par un échantillon rendu préalablement radioactif.

Les échantillons contenant des platinoïdes sont activés par le réacteur nucléaire "SLOWPOKE II" de l'Institut de génie électrique de Montréal.

Les échantillons sont soumis à deux radiations; la première irradiation dure une minute avec un flux de 5.4×10^{11} n/cm²s pour activer le Re. La seconde irradiation dure quatre heures avec un également flux de 5.4×10^{11} n/cm²s pour activer les autres EGP et Au.

Les éléments du groupe du platine et l'or ont des demi-vies différentes (Tableau II), il est donc nécessaire d'effectuer trois lectures de spectre avec des temps de

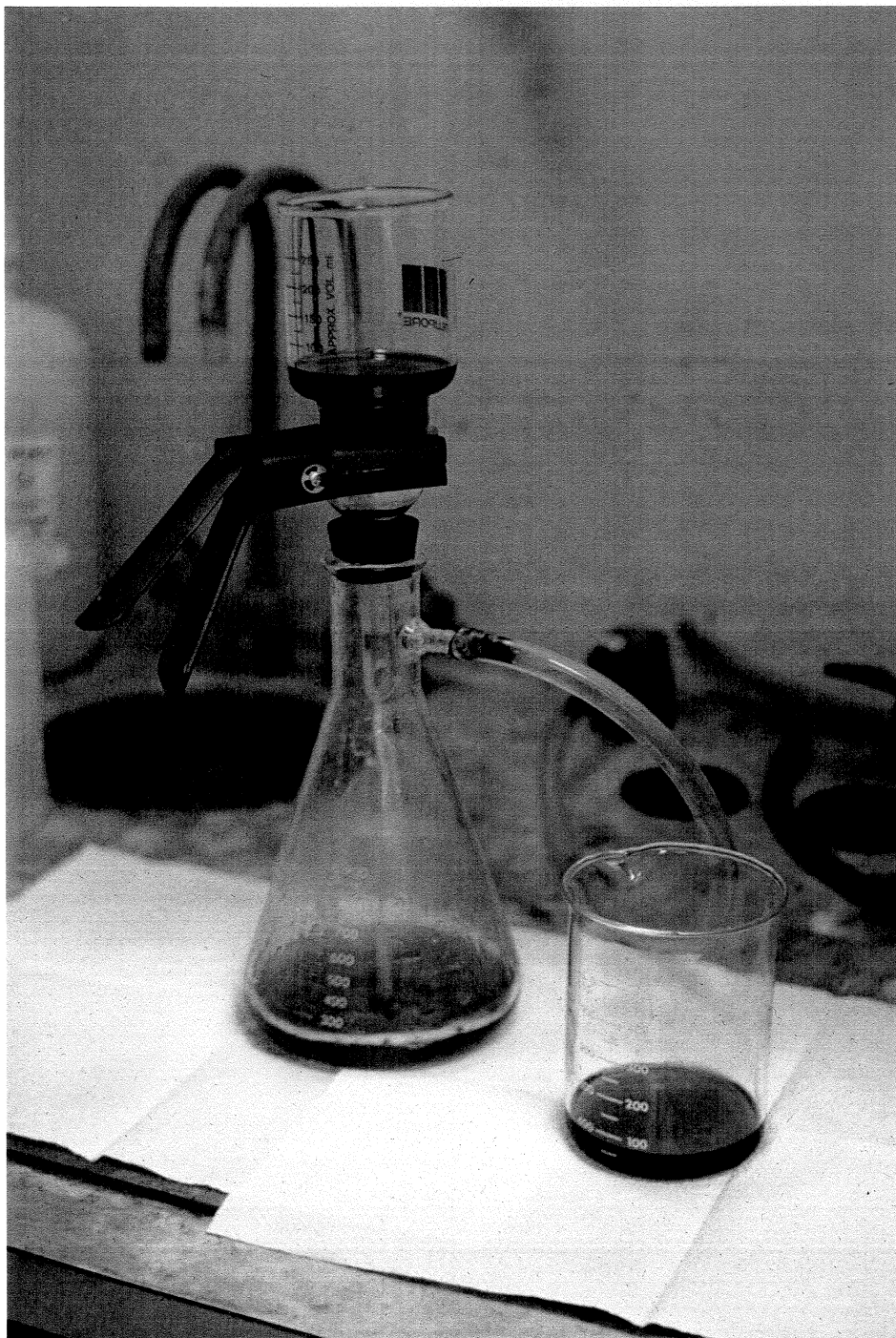


FIGURE 3 : Filtration de l'acide.

comptage différents.

- Pour les éléments qui possèdent une demi-vie très courte, comme le Palladium et le Rhodium, la lecture s'effectue au laboratoire de génie électrique de Montréal. Pour le Rhodium, étant donné que le temps d'irradiation n'est que d'une minute, le comptage (300 secondes) s'effectue à la sortie du réacteur. Pour le Palladium le temps de comptage est de 6000 secondes 10 heures après la période d'irradiation.
- Pour les éléments qui possèdent une demi-vie plus longue que deux jours (Pt, Os, Ir, Ru, Au), le comptage est de 10 000 secondes et s'effectue au laboratoire d'analyse par activation neutronique de l'Université du Québec à Chicoutimi, à l'aide d'un appareil analyseur à multiples canaux. Cet appareil Canberra collecte le spectre d'énergie pour les éléments. (Figure 4). Le temps de délai entre l'irradiation et la lecture se situe entre cinq et sept jours.



FIGURE 4 : Appareil de comptage (Canberra).

TABLEAU 11

DEMI-VIE ET ÉNERGIE DES ÉLÉMENTS DU GROUPE DU PLATINE ET OR

| ÉLÉMENTS | ISOTOPES | ÉNERGIE (KeV) | DEMI-VIE (jours) |
|----------|----------|------------------|------------------------|
| Au | 198 | 411.8 | 2.693 |
| Ir | 192 | 468 | 7 |
| Os | 191 | 129.4 | 15 |
| Pd | 109 | 88 | 0.5667 |
| Pt | 199 (Au) | 158.4 | 3.15 |
| Rh | 104 | 51.4 | 3.056×10^{-3} |
| Ru | 103 | 499.9 | 39.6 |

TABLEAU I

QUANTITÉ DE POUDRE DE RÉACTIF A UTILISER

| ÉCHANTILLON | BLANK | STD | A | B | C |
|--------------------------------------|-------|---------|-------|-------|--------|
| RÉACTIFS | | (Ax-90) | | | |
| POUDRE d'ÉCHAN. | - | 50 g. | 25 g. | 10 g. | 5 g. |
| S (g.) | 10 g. | 10 g. | - | 5 g. | 2.5 g. |
| Ni (g.) | 16 g. | 16 g. | 8 g. | 8 g. | 4 g. |
| NaCO ₃ (g.) | 30 g. | 30 g. | 15 g. | 15 g. | 15 g. |
| Na ₂ BO ₄ (g.) | 60 g. | 60 g. | 30 g. | 30 g. | 30 g. |
| SiO ₂ (g.) | 50 g. | - | - | - | - |

TABLEAU V
COMPARAISON UQAC VS REFERENCE

| ELEMENTS (ppb) | SIRM-7 | | AX-90 | | UTM-1 | | RTS-2 | | RTS-4 | | SU-1A | | PTM-1 | | |
|-------------------|--------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|---------|
| | UQAC | REF (A) | UQAC | REF (B) | UQAC | REF (C) | UQAC | REF (D) | UQAC | REF (E) | UQAC | REF (F) | UQAC | REF (H) | UNF (I) |
| Au | 332,9 | 310 | 4,9 | 5,1 | 52,6 | 48,2 | 37,93 | 38 | 22,6 | 21 | 102 | 150 | 1136 | 1800 | 1088 |
| Ir | 74,5 | 74 | 2,9 | 2,7 | 8,59 | 8,73 | - | - | - | - | - | - | 280 | 340 | 285 |
| Os | 62 | 63 | 2,8 | 2,3 | - | - | - | - | - | - | - | - | 152 | 200 | 138 |
| Pd | 1551 | 1530 | 302 | 338 | 95,4 | 104 | 116 | 136 | - | - | 317 | 370 | 7623 | 8100 | 8132 |
| Pt | 3486 | 3740 | 131 | 120 | 133,2 | 128 | 218,5 | 217 | 64 | 55 | 359 | 410 | 4953 | 5800 | 4910 |
| Rh | 232 | 240 | 12 | 12 | 10,3 | 9,8 | - | - | - | - | 85,6 | 80 | 804,7 | 900 | 859 |
| Ru | 439 | 430 | 20,8 | 18 | - | - | - | - | - | - | - | - | 558 | 650 | 549 |

- (A) (Steele 1975)
- (B) (Barnes et Giovanazzo 1990)
- (C) (Carnet CCRMP 91-3E)
- (D) (Carnet CCRMP 91-1E)
- (E) (Carnet CCRMP 91-1E)
- (F) (Carnet CCRMP 91-1E)
- (G) (Jackson 1990)
- (H) (McAdam et all 1973)
- (I) (Jackson 1990)

TABLEAU VI

RESULTATS NON-CENSURES VS CENSURES

| ELEMENT | NON-CENSURES | CENSURES (1) | CENSURES (2) |
|---------|---------------|---------------|---------------|
| Pt | 1.03 +/- 0.11 | 1.02 +/- 0.05 | |
| Pd | 1.11 +/- 0.14 | 1.09 +/- 0.07 | |
| Au | 1.13 +/- 0.35 | 1 +/- 0.13 | 0.96 +/- 0.05 |
| Ir | 1.07 +/- 0.1 | 1.02 +/- 0.06 | |
| Rh | 0.97 +/- 0.06 | 0.96 +/- 0.05 | |
| Os | 1.15 +/- 0.17 | | |
| Ru | 1.04 +/- 0.17 | 1.03 +/- 0.04 | |

Pour évaluer la précision des analyses effectuées à l'UQAC, il a fallu calculer le coefficient de variation à l'aide de la moyenne et de l'écart type (tableau IV) des standards de CANMET; TDB-1, WGB-1, WMG-1, WMS-1, WPR-1 et ceux utilisés pour l'évaluation de l'exactitude; RTS-2, RTS-4, AX-90, SARM-7, SU-1A, PTM-1 et UTM-1.

Le coefficient de variation est une façon d'estimer le total des sources d'erreurs des analyses: comptage, poids, manipulation, irradiation ou homogénéité de l'échantillon.

En observant les graphiques du coefficient de variation des éléments EGP et de l'Au en fonction de la concentration, on remarque que généralement plus la teneur en ppb est élevée et plus le coefficient de variation diminue (Figures 9 à 12). Lorsque la concentration est élevée, l'erreur due au nombre insuffisant de comptage est basse et le coefficient de variation reflète que les erreurs restantes sont inférieures à 5 %. Avec la baisse de concentration, l'erreur de comptage devient plus importante puisque la concentration est reliée exponentiellement au comptage de l'erreur. En géologie la limite de détection est habituellement définie pour un coefficient de variation autour de 30 %.

Pour les éléments Os, Pt, Pd, Ir, Ru et Rh, les

graphiques donnent une relation directe entre les valeurs logarithmiques de la concentration des éléments (Figures 9,10,12). A l'aide de ces graphiques, il est possible d'effectuer deux estimations:

- celle de la précision du résultat d'un échantillon inconnu;
- celle de la limite de détection.

L'estimation du coefficient de variation d'un échantillon inconnu s'effectue de la façon suivante: pour le graphique du platine, avec un échantillon de 10 ppb, le coefficient de variation est de 30 %, donc la valeur actuelle du platine de l'échantillon devrait être entre 7 et 13 ppb. Avec 100 ppb le coefficient de variation (c.v.) est de 10 % donc la valeur est entre 90 et 110 ppb, à 1000 ppb, le c.v. est de 5 % et la valeur devrait être entre 950 et 1050 ppb.

Pour estimer la limite de détection d'un travail géologique, on accepte généralement une limite de détection à 30 % du coefficient de variation. A l'aide de cette valeur de 30 %, on estime la limite de détection de chaque élément à:

Pt = 6 ppb

Pd = 5 ppb

Os = 1 ppb

Ir = 0.01 ppb

Ru = 3 ppb

Rh = 0.02 ppb

Pour ce qui est des graphiques des éléments du Re et Au, on constate qu'il n'y a aucune relation observable entre le c.v. et la concentration (Figure 11). Pour ce qui est de l'or, le c.v. est normalement entre 10 et 30 % et pour le Re entre 10 et 20 %. L'erreur est généralement très inférieure à 10-30 % pour un ppb supérieur. Ce qui implique que les erreurs provenant des manipulations ou de l'échantillon même sont très importantes. Ces erreurs peuvent être attribuées soit à l'effet de pépète soit à une dissolution variable durant l'étape de dissolution de l'or et rhénium.

FIGURE 9

GRAPHIQUE DE LA CONCENTRATION VS C.V.

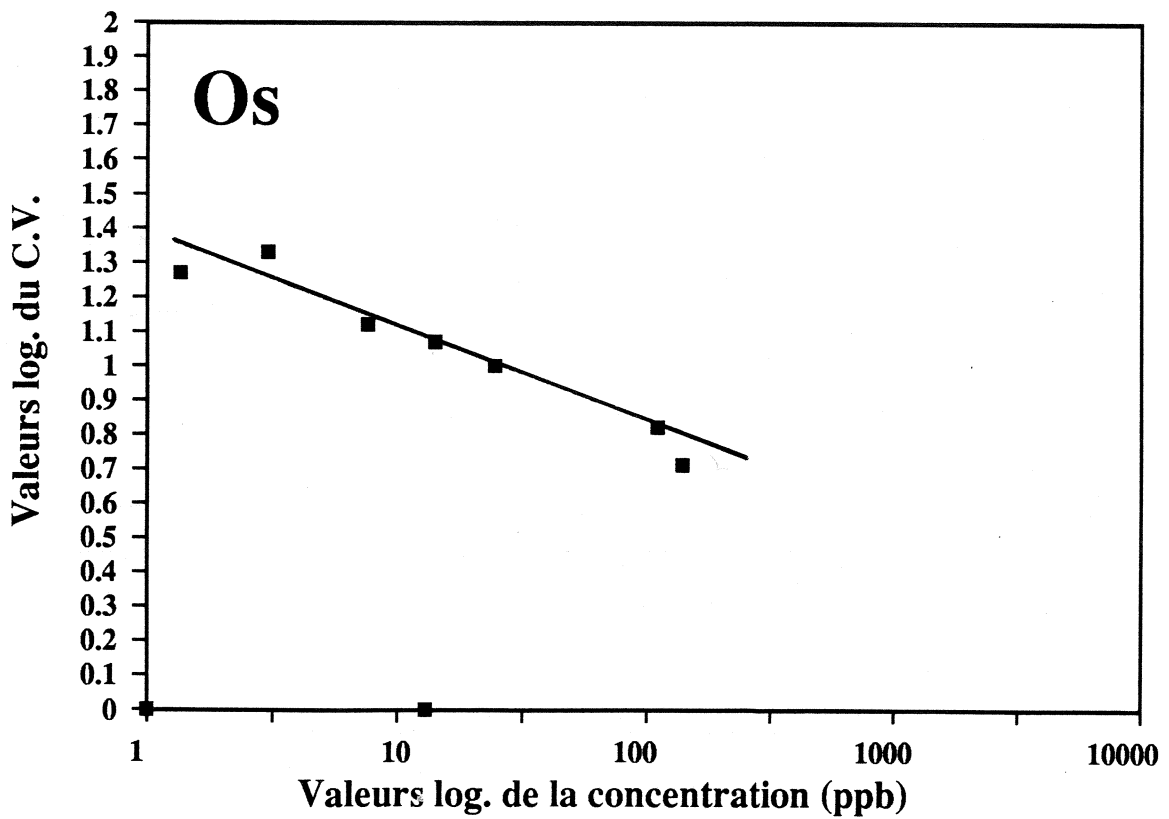
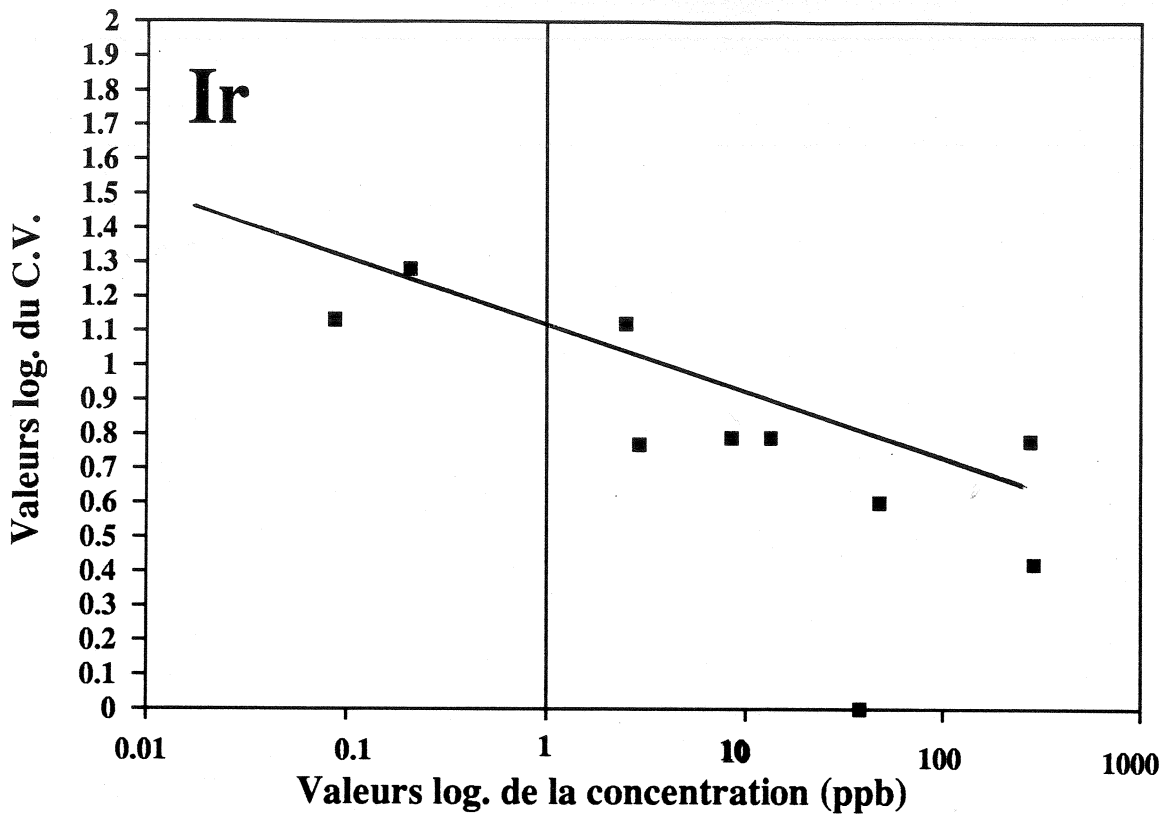


FIGURE 10

GRAPHIQUE DE LA CONCENTRATION VS C.V.

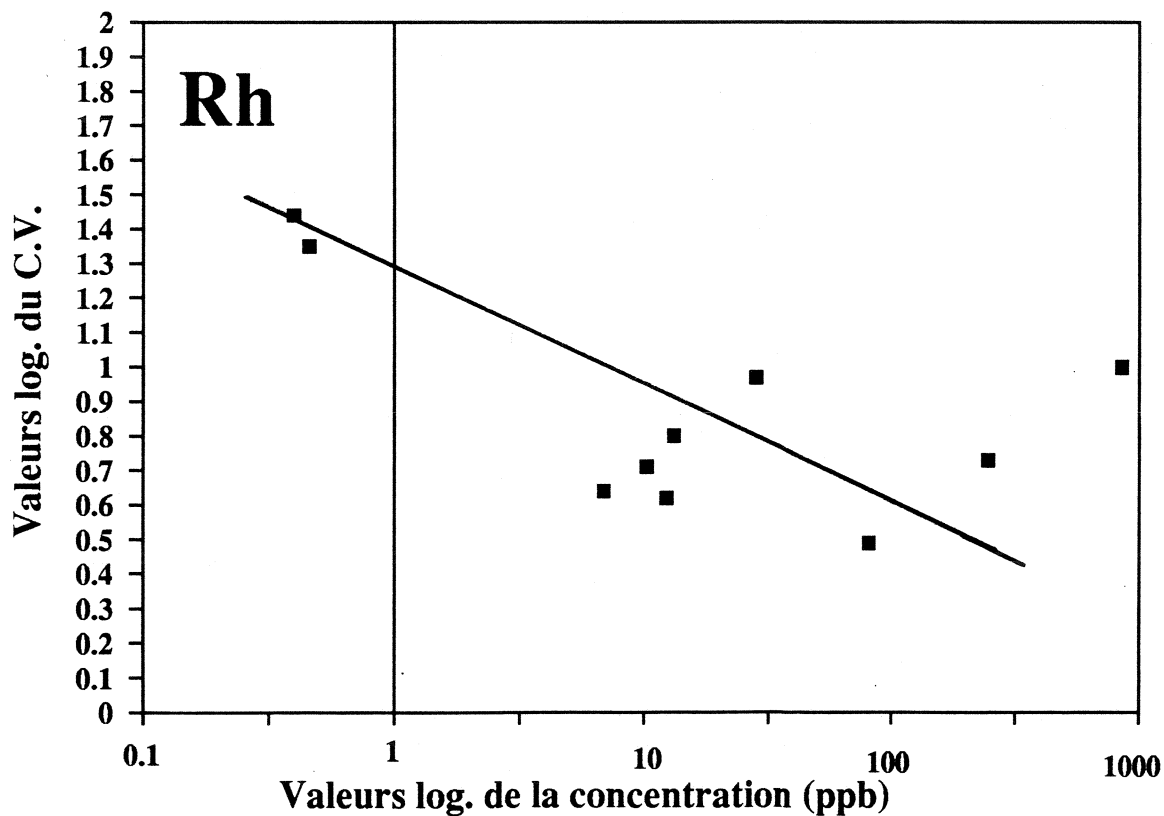
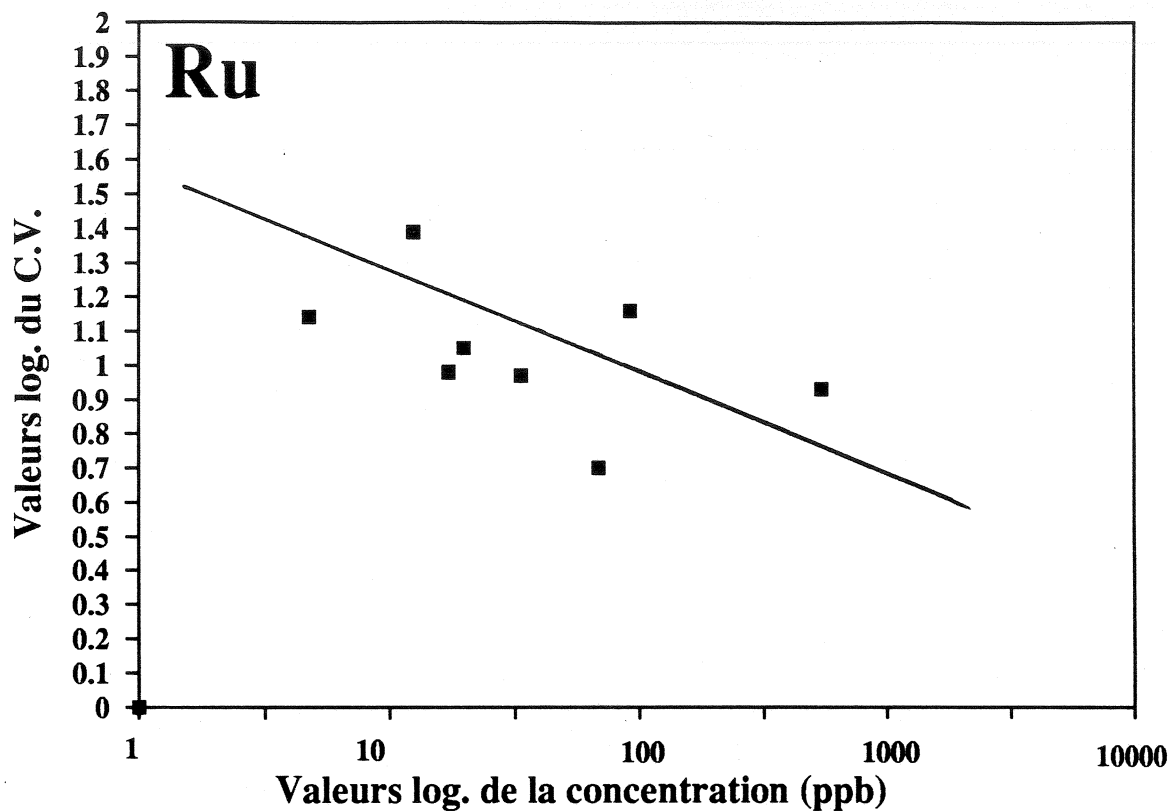


FIGURE 11

GRAPHIQUE DE LA CONCENTRATION VS C.V.

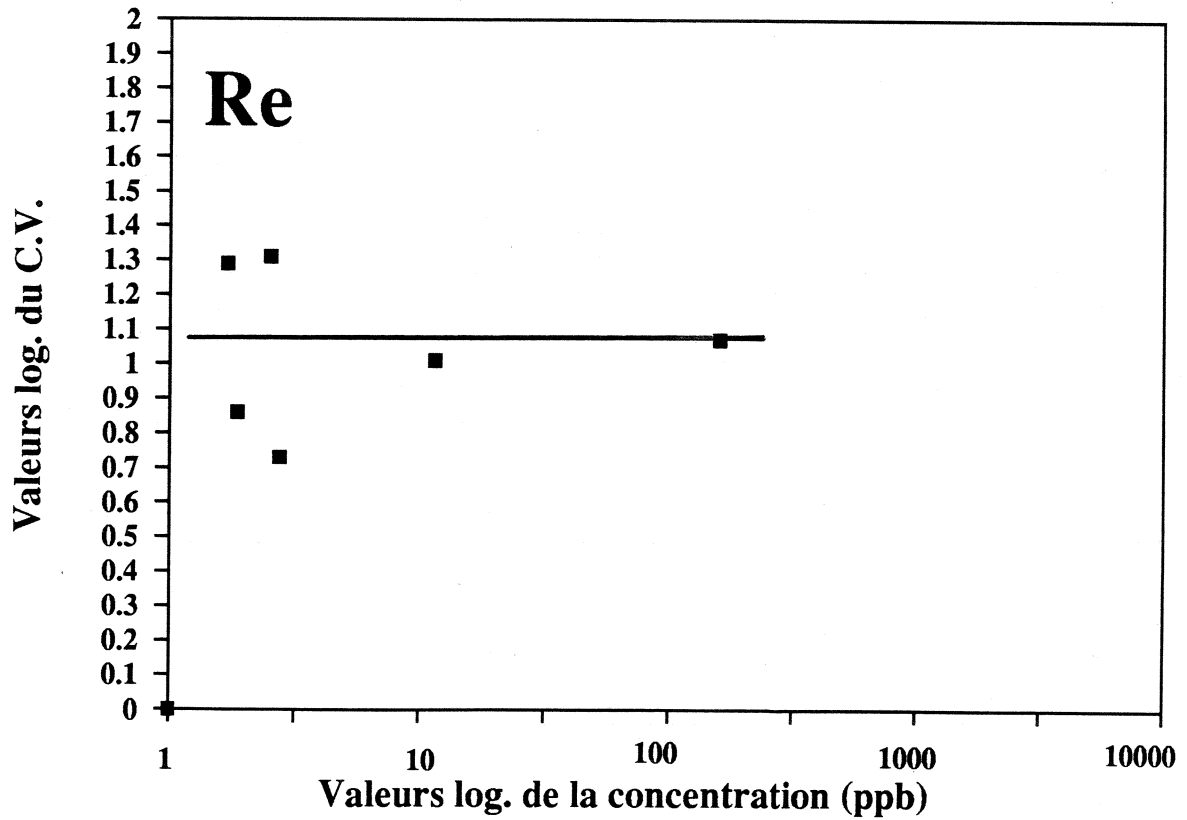
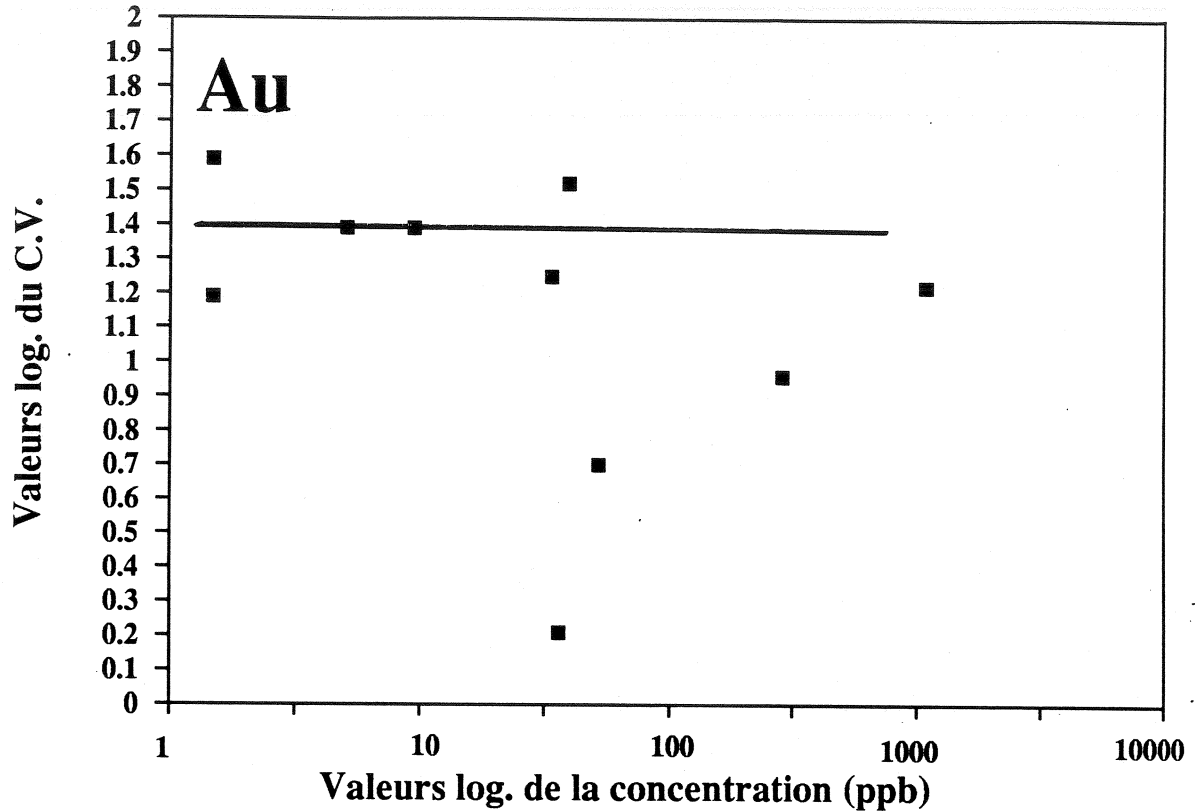
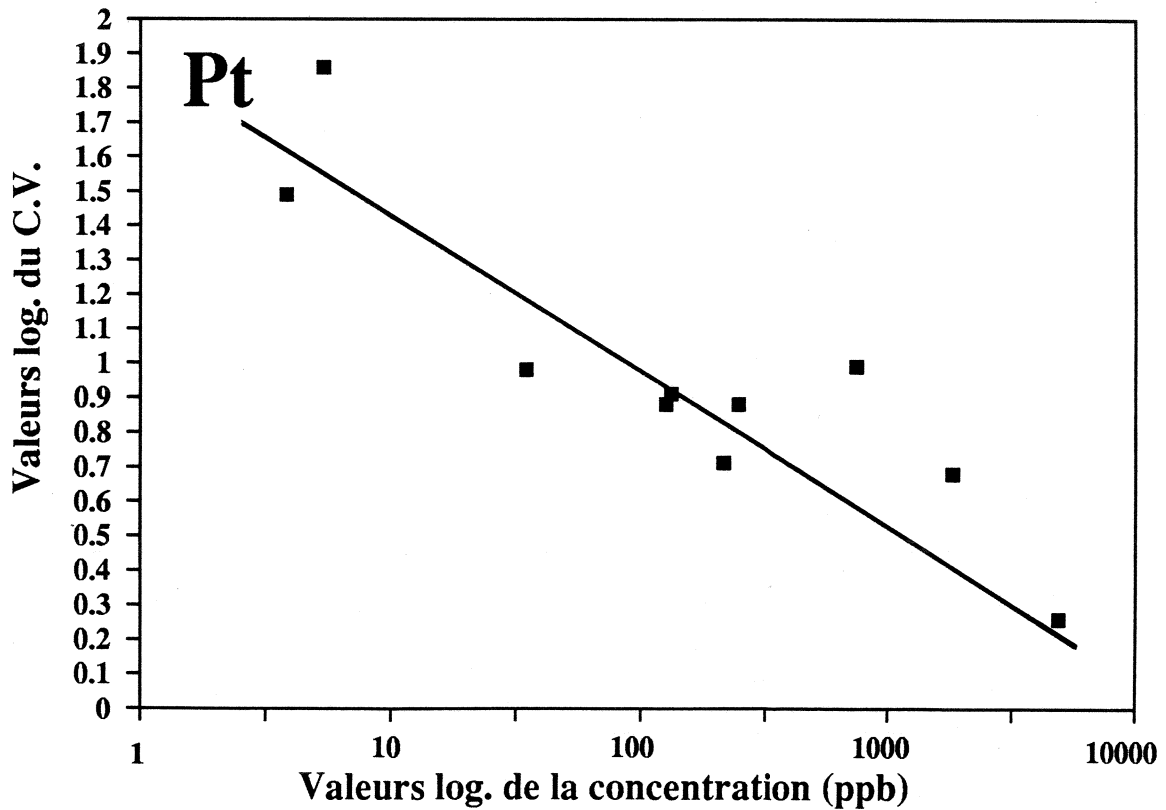
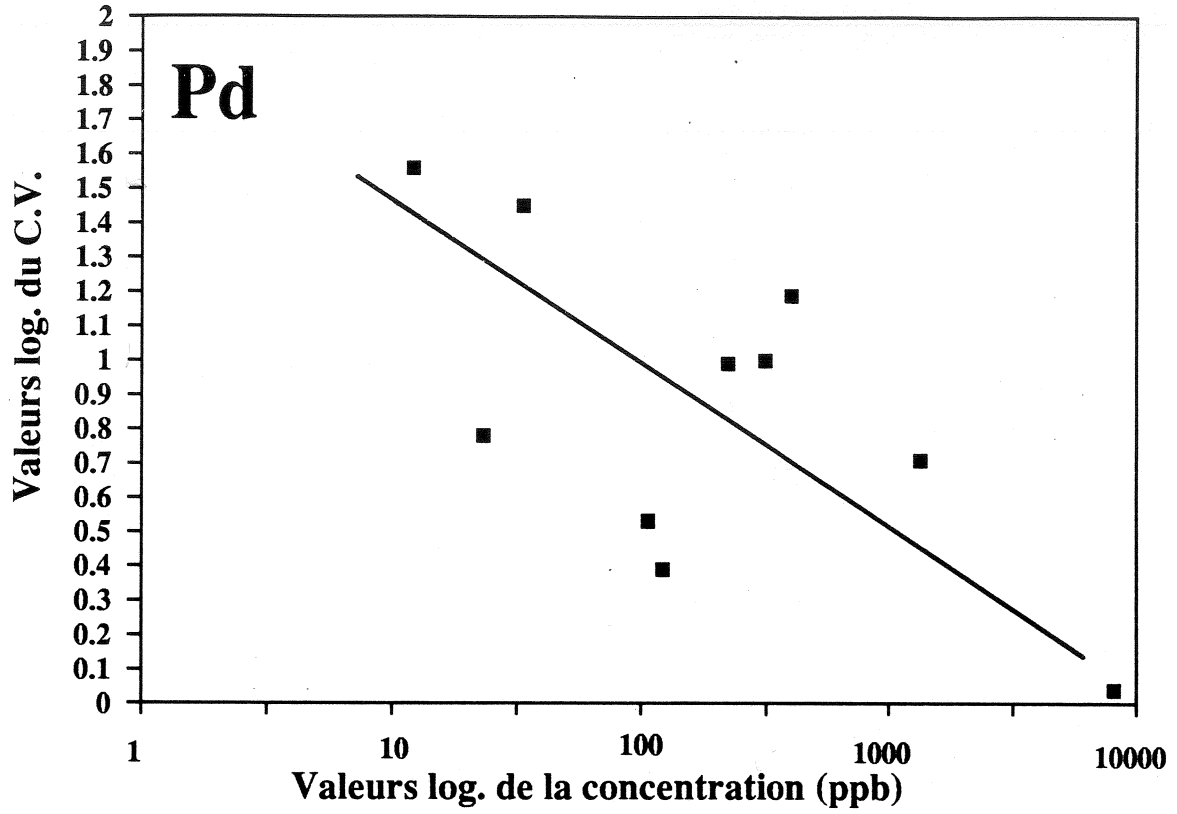


FIGURE 12

GRAPHIQUE DE LA CONCENTRATION VS C.V.



CONCLUSION

L'évaluation du processus analytique des éléments du groupe du platine et de l'or dans les laboratoires géochimiques de l'UQAC, permet de conclure à la validité de la méthode et des instruments analytiques utilisés, grace à l'étude de la précision et de l'exactitude des différents standards utilisés, et ce, même pour des échantillons riches en cuivre ou en graphite.

L'évaluation de l'exactitude indique qu'il serait nécessaire de recalibrer l'appareil d'INAA pour le palladium seulement. Les résultats démontrent que les autres éléments du groupe du platine et l'or, ont des moyennes censurées ne dépassant pas 5% d'erreur, ce qui est tout a fait dans les limites acceptables.

Pour ce qui est de l'évaluation de la précision, généralement la limite de détection démontre que le coefficient de variation est inférieur à 30%, et qu'une baisse de concentration augmente le pourcentage d'erreur. Seulement deux éléments, Au et Re, indiquent que les erreurs provenant de la manipulation et/ou de l'échantillon sont importantes. Pour la détermination de la limite de détection, elle est de 6 ppb pour le Pt, 5 ppb pour le Pd, 1 ppb pour l'Os, 0.01 ppb pour l'Ir, 3 ppb pour le Ru et de 0.02 ppb pour le Rh.

En conclusion, les analyses effectuées dans les laboratoires géochimiques de l'UQAC, peuvent soutenir toute comparaison avec des moyennes acceptées des standards connus ou d'autres laboratoires.

REMERCIEMENTS

J'exprime mes plus sincères remerciements à madame Sarah-Jane Barnes, pour sa disponibilité et son indispensable patience lors du processus d'élaboration et de rédaction de cette étude, et M. Adam Nagy pour la correction du texte.

Je remercie chaleureusement M. Bernard Lapointe et M. Richard Lechasseur pour leur aide très précieuse.

Je tiens à remercier également, mon bon ami, M. Yves Gilles Prévost pour son aide "informatique" et ses bons conseils.

RÉFÉRENCES

BARNES, S.J. et GIOVENAZZO, D. 1990, Platinum-group elements in the bravo intrusion, Cape-Smith fold belt, Northern Quebec: Canadian Mineralogist, 28 : 431-449.

BOWMAN, W.S. 1991, Certified Reference Materials: CANMET, CCRMP 91-E : 10, 28.

JACKSON, S.E., FRYER B.J., GOSSE, W., HEALEY D.C., LONGERICH, H.P., et STRONG D.F. 1990, Determination of the precious metals in geological materials by ICP-MS with nickel sulphide fire-assay collection and tellurium coprecipitation. Chemical Geology, 83 : 119-132.

MC ADAM, R.C., SUTARNO et MOLOUGHNEY, P.E. 1973, Noble-metals bearing nickel-copper matte ptm: its characterization and preparation for use as a standard reference material. Department of Energy, Mines and Resources, Mines branch, Ottawa : TB-182.

POTTS, P.J. 1987, A handbook of silicate rock analysis. Chapman et Hall, New York : 7-18, 35-36.

ROBERT, T.W., WYK, E. V., et PALMER, R. 1971, Concentration of the noble metals by fire-assay technique using nickel sulphide as the collector, National Institute for Metallurgy, South Africa : Report 1371.

STEELE, T.W. 1975, Preparation and certification of a sample of a precious metal ore, National Institute for Metallurgy.

----- 1991. Reference Material for Gold and PGE'S, UTM-1
Ultramafic ore tailings. CANMET CCRMP 91-3E.

DÉFINITION DE PRÉCISION ET EXACTITUDE

Grâces aux résultats obtenus avec différents standards, nous essaierons d'établir la précision et l'exactitude des analyses des éléments du groupe du platine effectuées à l'UQAC.

Ces résultats sont traités à l'aide des statistiques (mesures de tendances centrales) selon la méthode de Potts (1971).

Par définition la précision consiste à déterminer la reproductibilité des valeurs obtenues pour un même standard. Une analyse précise se reconnaît par une variance des valeurs concentrées autour de la moyenne. La précision s'obtient à l'aide des valeurs statistiques de l'écart type et de la moyenne. L'écart type est une estimation de l'extension de la distribution et la moyenne est la sommation d'un nombre fini divisée par le nombre total d'unités. Le coefficient de variation est une valeur relative de l'écart type exprimée en pourcentage de la moyenne. (Tableau III).

$$C. V. = (s / x) * 100 \quad x = \text{moyenne arithmétique}$$

$$s = \text{écart type}$$

L'exactitude est une comparaison qui permet de déterminer si la valeur des résultats obtenues est près de celle de la composition de l'échantillon. L'exactitude se définit par la validité des résultats et se détermine à l'aide des valeurs obtenues des autres laboratoires pour un même standard. Cette exactitude est déterminée par la calibration du détecteur.

$$\text{Exactitude} = \frac{(\text{std obtenus} - \text{std de référence})}{\text{std de référence}} * 100$$

La limite de détection se définit par une unité représentant la limite inférieure pour laquelle une identification qualitative du signal analytique n'est plus possible. La limite de détection est souvent reliée à la confiance en laquelle on distingue un signal de la mesure du bruit de fond.

Il existe trois types de limite de détection;

a) Basse limite de détection (xLLD);

C'est la limite quantitative des analyses. Les erreurs de déterminations à ce niveau sont infinies. Le signal s'étend à un niveau de " 3 s " au dessus du bruit de fond principal x (xB + 3sB).

b) Limite de détermination (xLOD)

C'est le plus petit signal mesuré quantitativement. Cette unité est suggérée comme la plus appropriée pour l'adoption par les géo-analystes d'une valeur réaliste du plus bas niveau de concentration d'un élément pouvant être analysé.

Le signal s'étend à un niveau de 6 au dessus du bruit de fond principal.(xB + 6sB).

c) Limite quantitative (xLOQ)

Cette unité apporte une confiance additionnelle au plus petit signal pouvant être mesuré quantitativement.

Généralement les laboratoires d'analyses par activation neutronique, utilisent une limite de détection de 3x et même quelques laboratoires vont jusqu'à 2x au dessus du bruit de fond, lors de la lecture du spectre. A l'UQAC, on utilise habituellement le 3x et parfois le 5x, dépendamment de la qualité et du nombre d'analyses effectuées pour un échantillon.

TABLEAU III
CALCUL DU COEFFICIENT DE VARIATION

| element | ECHANTILLON TDB-1 | | | | | TDB-1 | | C.V. |
|---------|-------------------|-------|------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | MOYENNE | ECART | TYIE | MOYENNE | ECART | TYIE | | |
| Au | 1,36 | 1,34 | 1,35 | 1,93 | 1,37 | 1,47 | 0,23 | 15,65 |
| Ir | 0,08 | 0,09 | 0,11 | 0,08 | 0,08 | 0,088 | 0,012 | 13,64 |
| Os ppb | -0,4 | -0,4 | -0,5 | -0,5 | -0,5 | | | |
| Pt | 4,9 | 5,4 | 4 | 7 | -4 | 5,325 | 3,855 | 72,39 |
| Pd | 21,8 | 22,8 | 25 | 22 | 25 | 23,32 | 1,412 | 6,05 |
| Re | 0,37 | 0,42 | 0,29 | 0,28 | 0,36 | 0,344 | 0,052 | 15,12 |
| Rh | 0,4 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 0,3 | 0,46 | 0,102 | 22,17 |
| Ru | -5 | -5 | -5 | -5 | -5 | | | |

| element | ECHANTILLON UTM-1 | | | | | UTM-1 | | C.V. |
|---------|-------------------|-------|-------|---------|-------|--------|--------|-------|
| | MOYENNE | ECART | TYIE | MOYENNE | ECART | TYIE | | |
| Au | 55,37 | 54,24 | 52,46 | 47,73 | 53,37 | 52,634 | 2,634 | 5 |
| Ir | 8,93 | 8,82 | 7,74 | 9,2 | 8,25 | 8,588 | 0,525 | 6,11 |
| Os ppb | 7,7 | 7,3 | 7 | 9,4 | 6,5 | 7,58 | 0,991 | 13,07 |
| Pd | 104 | 103 | 113 | 105 | 105 | 106 | 3,578 | 3,38 |
| Pt | 128 | 139 | 151 | 120 | 128 | 133,2 | 10,759 | 8,08 |
| Re | 3 | 2,62 | 2,7 | 2,81 | 2,6 | 2,746 | 0,147 | 5,35 |
| Rh | 9,3 | 10,3 | 10,6 | 10,6 | 10,8 | 10,32 | 0,534 | 5,17 |
| Ru | 13 | 14 | 7,5 | 12 | 17 | 12,7 | 3,092 | 24,35 |

| element | ECHANTILLON WGB-1 | | | | | WGB-1 | | C.V. |
|---------|-------------------|-------|------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | MOYENNE | ECART | TYIE | MOYENNE | ECART | TYIE | | |
| Au | 1,28 | 0,65 | 1,23 | 1,88 | 2,28 | 1,464 | 0,564 | 38,52 |
| Ir | 0,18 | 0,19 | 0,29 | 0,19 | 0,2 | 0,21 | 0,04 | 19,05 |
| Os ppb | -0,5 | -0,5 | -0,4 | -0,5 | -0,5 | | | |
| Pd | 10,3 | 9,1 | 10 | 11,1 | 21,1 | 12,32 | 4,436 | 36,01 |
| Pt | 4 | 3 | 6 | 3 | 3 | 3,8 | 1,166 | 30,68 |
| Re | 0,62 | 0,52 | 0,64 | 0,68 | 0,51 | 0,594 | 0,067 | 11,28 |
| Rh | 0,4 | 0,4 | 0,6 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,11 | 27,5 |
| Ru | -5 | -5 | -5 | -5 | -5 | | | |

| element | ECHANTILLON WMG-1 | | | | | WMG-1 | | C.V. |
|---------|-------------------|-------|--------|---------|--------|--------|--------|-------|
| | MOYENNE | ECART | TYIE | MOYENNE | ECART | TYIE | | |
| Au | 83,5 | 42,5 | 133,99 | 86,68 | 103,27 | 89,988 | 29,735 | 33,04 |
| Ir | 46,42 | 47,1 | 51,5 | 48,19 | 46,38 | 47,918 | 1,907 | 3,98 |
| Os ppb | 24 | 25 | 28,8 | 25 | 21 | 24,76 | 2,496 | 10,08 |
| Pd | 491 | 416 | 413 | 397 | 297 | 402,8 | 62,104 | 15,42 |
| Pt | 696 | 697 | 873 | 764 | 676 | 741,2 | 72,303 | 9,75 |
| Re | 12,7 | 10,5 | 11,7 | 12,8 | 9,8 | 11,5 | 1,188 | 10,33 |
| Rh | 28,1 | 24,2 | 32,3 | 27,7 | 27,2 | 27,9 | 2,593 | 9,29 |
| Ru | 28 | 36 | 36 | 36 | 33 | 33,8 | 3,124 | 9,24 |

| element | ECHANTILLON WMS-1 | | | | | WMS-1 | | | | |
|---------|-------------------|-------|-------|-------|-------|---------|--------|-------|---|------|
| | MOYENNE | ECART | TYI | E | C.V. | MOYENNE | ECART | TYI | E | C.V. |
| Au | 251 | 295,6 | 270,6 | 329 | 294,8 | 288,2 | 26,293 | 9,12 | | |
| Ir | 264 | 250,4 | 293,2 | 292,1 | 277 | 275,34 | 16,451 | 5,97 | | |
| Os ppb | 107 | 109 | 124 | 112 | 102 | 110,8 | 7,359 | 6,64 | | |
| Pd | 1213 | 1322 | 1385 | 1339 | 1410 | 1333,8 | 68,098 | 5,11 | | |
| Pt | 1776 | 1703 | 1947 | 1900 | 1869 | 1839 | 88,034 | 4,79 | | |
| Re | 142,8 | 142,2 | 191,3 | 148 | 166,1 | 158,08 | 18,736 | 11,85 | | |
| Rh | 231 | 232 | 256 | 265 | 247 | 246,2 | 13,288 | 5,4 | | |
| Ru | 94 | 85 | 108 | 110 | 74 | 94,2 | 13,659 | 14,5 | | |

| element | ECHANTILLON WPR-1 | | | | | WPR-1 | | | | |
|---------|-------------------|-------|-------|-------|-------|---------|--------|-------|---|------|
| | MOYENNE | ECART | TYI | E | C.V. | MOYENNE | ECART | TYI | E | C.V. |
| Au | 22,56 | 35,56 | 34,78 | 37,73 | 39,73 | 34,072 | 6,011 | 17,64 | | |
| Ir | 12,9 | 12,27 | 14,48 | 13,01 | 14,09 | 13,35 | 0,814 | 6,1 | | |
| Os ppb | 14,3 | 11,4 | 16,2 | 15 | 13 | 13,98 | 1,655 | 11,84 | | |
| Pd | 266 | 230 | 222 | 200 | 213 | 226,2 | 22,257 | 9,84 | | |
| Pt | 228 | 238 | 280 | 234 | 257 | 247,4 | 18,969 | 7,67 | | |
| Re | 2,88 | 2,5 | 1,6 | 3,1 | 2,6 | 2,536 | 0,513 | 20,23 | | |
| Rh | 11,8 | 13,3 | 13,6 | 13,2 | 14,4 | 13,26 | 0,843 | 6,36 | | |
| Ru | 20 | 17 | 20 | 21 | 24 | 20 | 2,245 | 11,23 | | |

| element | ECHANTILLON AX-90 | | | | | AX-90 | | | | |
|---------|-------------------|-------|------|------|------|---------|--------|-------|---|------|
| | MOYENNE | ECART | TYI | E | C.V. | MOYENNE | ECART | TYI | E | C.V. |
| Os ppb | 2 | 3,7 | 2,9 | 3,4 | 2,7 | 3 | 0,644 | 21,47 | | |
| Ir | 2,82 | 3,23 | 3 | 2,8 | 2,5 | 2,963 | 0,173 | 5,84 | | |
| Ru | 19 | 19 | 17 | 15 | 13 | 17,5 | 1,658 | 9,47 | | |
| Rh | 11,7 | 12,7 | 12,9 | 11,9 | 10 | 12,3 | 0,51 | 4,15 | | |
| Pt | 118 | 142 | 122 | 121 | 113 | 125,75 | 9,497 | 7,55 | | |
| Pd | 297 | 356 | 345 | 279 | 254 | 319,25 | 32,128 | 10,06 | | |
| Au | 4,09 | 4,59 | 7,2 | 4,41 | 4,12 | 5,073 | 1,241 | 24,46 | | |
| Re | 2,02 | 1,72 | 1,72 | 1,95 | 1,61 | 1,853 | 0,135 | 7,29 | | |

| element | ECHANTILLON RTS-2 | | RTS-2 | | C.V. |
|---------|-------------------|-------|-------|------|------|
| | MOYENNE | ECART | TYI | E | |
| Os ppb | 13 | 13 | 13 | 0 | 0 |
| Ir | 37,6 | 38,3 | 37,95 | 0,35 | 0,92 |
| Ru | 73 | 66 | 69,5 | 3,5 | 5,04 |
| Rh | 84 | 79 | 81,5 | 2,5 | 3,07 |
| Pt | 226 | 204 | 215 | 11 | 5,12 |
| Pd | 126 | 120 | 123 | 3 | 2,44 |
| Au | 36,77 | 35,59 | 36,18 | 0,59 | 1,63 |
| Re | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 |

| element | ECHANTILLON PTM-1 | | SU-1A | | C.V. |
|---------|-------------------|-------|---------|-------|-------|
| | MOYENNE | ECART | MOYENNE | ECART | |
| Os ppb | 145 | 131 | 138 | 7 | 5,07 |
| Ir | 277,8 | 293 | 285,4 | 7,6 | 2,66 |
| Ru | 502 | 596 | 549 | 47 | 8,56 |
| Rh | 774 | 944 | 859 | 85 | 9,9 |
| Pt | 4822 | 4999 | 4910,5 | 88,5 | 1,8 |
| Pd | 8043 | 8221 | 8132 | 89 | 1,09 |
| Au | 906,2 | 1270 | 1088,1 | 181,9 | 16,72 |
| Re | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 |

| element | ECHANTILLON SU-1A | | SU-1A | | C.V. |
|---------|-------------------|-------|-----------|-------|-------|
| | MOYENNE | ECART | MOYENNE | ECART | |
| Os ppb | 16 | 11 | 13,5 | 2,5 | 18,52 |
| Ir | 28,75 | 22 | 24 25,375 | 3,375 | 13,3 |
| Ru | 54 | 41 | 44 47,5 | 6,5 | 13,68 |
| Rh | 66,2 | 72,2 | 56 69,2 | 3 | 4,34 |
| Pt | 384 | 317 | 327 350,5 | 33,5 | 9,56 |
| Pd | 433 | 244 | 367 338,5 | 94,5 | 27,92 |
| Au | 121,55 | 73,51 | 126 97,53 | 24,02 | 24,63 |
| Re | 20,2 | 13,6 | 14 16,9 | 3,3 | 19,53 |

CALIBRATION

La calibration est un processus qui détermine le nombre de coups par grammes par secondes qu'un élément reçoit. La calibration se détermine d'après les valeurs des analyses des standards connus. A Chicoutimi avant 1992, l'appareil était calibré avec le standard SARM-7, lequel est représentatif du "The Merensky Reef of the Bushveld" (Steele, 1975). L'analyse des autres standards connus (PTM-1, AX-90, RTS-2, RTS-4 et SU-1A) permettra une nouvelle calibration afin de déterminer si l'instrument opère dans un espace d'erreur acceptable. (Tableau IV).

Presque toutes les analyses techniques sont calibrées en mesurant le signal obtenu à partir d'un standard calibré. On assume que le signal mesuré est une fonction linéaire de la concentration de l'élément approprié du standard. Sous des conditions idéales, les données mesurées formeraient une fonction linéaire parfaite de la concentration. Une analyse numérique donne rarement une indication adéquate de la qualité des données calibrées. Il est donc nécessaire de tracer graphiquement les résultats calibrés afin d'obtenir une appréciation visuelle globale de chaque élément. (Figures 5 à 8). Il est ainsi plus facile d'exclure une donnée qui montre un écart élevé avec le reste des données. L'exclusion d'une telle donnée permet d'éviter une déviation de la linéarité de la calibration sans affecter la magnitude numérique des

indicateurs de la calibration linéaire.

$$X_i > (x + s)$$

$$X_i < (x - s)$$

On élimine donc les valeurs de X_i et les résultats censurés sont recalculés avec les données comprises entre;

$$(x + s) < X_i < (x - s).$$

TABLEAU 1V

RESULTATS DES STANDARDS ANALYSES

| UQAC | Pt (ppb) ACCEPTÉES | | VALEURS LOG. | | Pt (ppb) ACC/UQAC CENSURÉES | |
|--------|-----------------------|------|--------------|------|--------------------------------|------|
| RTS-4 | 64 | 55 | 1,81 | 1,74 | 0,86 | |
| UTM-1 | 120 | 128 | 2,08 | 2,11 | 1,07 | 1,07 |
| AX-90 | 131 | 137 | 2,12 | 2,14 | 1,05 | 1,05 |
| UTM-1 | 128 | 128 | 2,11 | 2,11 | 1 | 1 |
| UTM-1 | 128 | 128 | 2,11 | 2,11 | 1 | 1 |
| UTM-1 | 139 | 128 | 2,14 | 2,11 | 0,92 | 0,92 |
| UTM-1 | 151 | 128 | 2,18 | 2,11 | 0,85 | |
| RTS-2 | 208 | 217 | 2,32 | 2,34 | 1,04 | 1,04 |
| RTS-2 | 229 | 217 | 2,36 | 2,34 | 0,95 | 0,95 |
| SU-1A | 326 | 410 | 2,51 | 2,61 | 1,26 | |
| SU-1A | 392 | 410 | 2,59 | 2,61 | 1,05 | 1,05 |
| SARM-7 | 3486 | 3740 | 3,54 | 3,57 | 1,07 | 1,07 |
| PTM-1 | 4869 | 5800 | 3,69 | 3,76 | 1,19 | |
| PTM-1 | 5036 | 5800 | 3,7 | 3,76 | 1,15 | |
| | | | MOYENNE | | 1,03 | 1,02 |
| | | | ECART TYPE | | 0,11 | 0,05 |

| UQAC | Pd (ppb) ACCEPTÉES | | VALEURS LOG. | | Pd (ppb) ACC/UQAC CENSURÉES | |
|--------|-----------------------|------|--------------|------|--------------------------------|------|
| UTM-1 | 87 | 104 | 1,94 | 2,02 | 1,2 | 1,2 |
| UTM-1 | 93 | 104 | 1,97 | 2,02 | 1,12 | 1,12 |
| UTM-1 | 97 | 104 | 1,99 | 2,02 | 1,07 | 1,07 |
| UTM-1 | 97 | 104 | 1,99 | 2,02 | 1,07 | 1,07 |
| UTM-1 | 103 | 104 | 2,01 | 2,02 | 1,01 | 1,01 |
| RTS-2 | 113 | 136 | 2,05 | 2,13 | 1,2 | 1,2 |
| RTS-2 | 119 | 136 | 2,08 | 2,13 | 1,14 | 1,14 |
| SU-1A | 240 | 370 | 2,38 | 2,57 | 1,54 | |
| AX-90 | 302 | 311 | 2,48 | 2,49 | 1,03 | 1,03 |
| SU1-a | 394 | 370 | 2,6 | 2,57 | 0,94 | |
| SARM-7 | 1551 | 1530 | 3,19 | 3,18 | 0,99 | 0,99 |
| PTM-1 | 7331 | 8100 | 3,87 | 3,91 | 1,1 | 1,1 |
| PTM-1 | 7915 | 8100 | 3,9 | 3,91 | 1,02 | 1,02 |
| | | | MOYENNE | | 1,11 | 1,09 |
| | | | ECART TYPE | | 0,14 | 0,07 |

| | Au (ppb) | | Au (ppb) | | | | |
|--------|-----------|---------|------------|----------|-----------|-----------|------|
| UQAC | ACCEPTÉES | VALEURS | LOG. | ACC/UQAC | CENSUREES | CENSUREES | |
| AX-90 | 4,9 | 5 | 0,69 | 0,7 | 1,02 | 1,02 | 1,02 |
| RTS-4 | 22,6 | 21 | 1,35 | 1,32 | 0,93 | 0,93 | 0,93 |
| RTS-2 | 37,38 | 38 | 1,57 | 1,58 | 1,02 | 1,02 | 1,02 |
| RTS-2 | 38,48 | 38 | 1,59 | 1,58 | 0,99 | 0,99 | 0,99 |
| UTM-1 | 47,7 | 48,2 | 1,68 | 1,68 | 1,01 | 1,01 | 1,01 |
| UTM-1 | 52,5 | 48,2 | 1,72 | 1,68 | 0,92 | 0,92 | 0,92 |
| UTM-1 | 53,4 | 48,2 | 1,73 | 1,68 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| UTM-1 | 54,2 | 48,2 | 1,73 | 1,68 | 0,89 | 0,89 | 0,89 |
| UTM-1 | 55,4 | 48,2 | 1,74 | 1,68 | 0,87 | 0,87 | |
| SU-1A | 76,8 | 150 | 1,89 | 2,18 | 1,95 | | |
| SU-1A | 127,1 | 150 | 2,1 | 2,18 | 1,18 | 1,18 | |
| SARM-7 | 332,9 | 310 | 2,52 | 2,49 | 0,93 | 0,93 | 0,93 |
| PTM-1 | 946 | 1800 | 2,98 | 3,26 | 1,9 | | |
| PTM-1 | 1326 | 1800 | 3,12 | 3,26 | 1,36 | 1,36 | |
| | | | MOYENNE | | 1,13 | 1 | 0,96 |
| | | | ECART TYPE | | 0,35 | 0,13 | 0,05 |

| | Ir (ppb) | | Ir (ppb) | | | | |
|--------|-----------|---------|------------|----------|-----------|-----------|--|
| UQAC | ACCEPTÉES | VALEURS | LOG. | ACC/UQAC | CENSUREES | CENSUREES | |
| AX-90 | 2,9 | 3,1 | 0,46 | 0,49 | 1,07 | 1,07 | |
| UTM-1 | 7,74 | 8,73 | 0,89 | 0,94 | 1,13 | 1,13 | |
| UTM-1 | 8,25 | 8,73 | 0,92 | 0,94 | 1,06 | 1,06 | |
| UTM-1 | 8,82 | 8,73 | 0,95 | 0,94 | 0,99 | 0,99 | |
| UTM-1 | 8,93 | 8,73 | 0,95 | 0,94 | 0,98 | 0,98 | |
| UTM-1 | 9,2 | 8,73 | 0,96 | 0,94 | 0,95 | 0,95 | |
| SARM-7 | 74,5 | 74 | 1,87 | 1,87 | 0,99 | 0,99 | |
| PTM-1 | 272,2 | 340 | 2,43 | 2,53 | 1,25 | | |
| PTM-1 | 287,4 | 340 | 2,46 | 2,53 | 1,18 | | |
| | | | MOYENNE | | 1,07 | 1,02 | |
| | | | ECART TYPE | | 0,1 | 0,06 | |

| UQAC | Rh (ppb) | | VALEURS LOG. | | Rh (ppb) | |
|--------|------------|-----|--------------|------|----------|-----------|
| | ACCEPTTEES | | | | ACC/UQAC | CENSUREES |
| UTM-1 | 9,3 | 9,8 | 0,97 | 0,99 | 1,05 | 1,05 |
| UTM-1 | 10,3 | 9,8 | 1,01 | 0,99 | 0,95 | 0,95 |
| UTM-1 | 10,6 | 9,8 | 1,03 | 0,99 | 0,92 | 0,92 |
| UTM-1 | 10,6 | 9,8 | 1,03 | 0,99 | 0,92 | 0,92 |
| UTM-1 | 10,8 | 9,8 | 1,03 | 0,99 | 0,91 | 0,91 |
| AX-90 | 12 | 12 | 1,08 | 1,08 | 1 | 1 |
| SU-1A | 85,6 | 80 | 1,93 | 1,9 | 0,93 | 0,93 |
| SARM-7 | 232 | 240 | 2,37 | 2,38 | 1,03 | 1,03 |
| PTM-1 | 804,7 | 850 | 2,91 | 2,93 | 1,06 | |
| | | | MOYENNE | | 0,97 | 0,96 |
| | | | ECART TYPE | | 0,06 | 0,05 |

| UQAC | Os (ppb) | | VALEURS LOG. | | Os (ppb) | |
|--------|------------|-----|--------------|------|----------|--|
| | ACCEPTTEES | | | | ACC/UQAC | |
| AX-90 | 2,8 | 2,6 | 0,45 | 0,41 | 0,93 | |
| SARM-7 | 62 | 63 | 1,79 | 1,8 | 1,02 | |
| PTM-1 | 151 | 140 | 2,18 | 2,15 | 0,93 | |
| | 153 | 140 | 2,18 | 2,15 | 0,92 | |
| | | | MOYENNE | | 0,95 | |
| | | | ECART TYPE | | 0,04 | |

| UQAC | Ru (ppb) | | VALEURS LOG. | | Ru (ppb) | |
|--------|------------|------|--------------|------|----------|-----------|
| | ACCEPTTEES | | | | ACC/UQAC | CENSUREES |
| AX-90 | 20,8 | 17,1 | 1,32 | 1,23 | 0,82 | |
| SARM-7 | 439 | 430 | 2,64 | 2,63 | 0,98 | 0,98 |
| PTM-1 | 508 | 650 | 2,71 | 2,81 | 1,28 | |
| | 608 | 650 | 2,78 | 2,81 | 1,07 | 1,07 |
| | | | MOYENNE | | 1,04 | 1,03 |
| | | | ECART TYPE | | 0,17 | 0,04 |

FIGURE 5

(ppb en valeurs logarithmiques)

GRAPHIQUE DE LA VARIATION LOG. DES STANDARDS

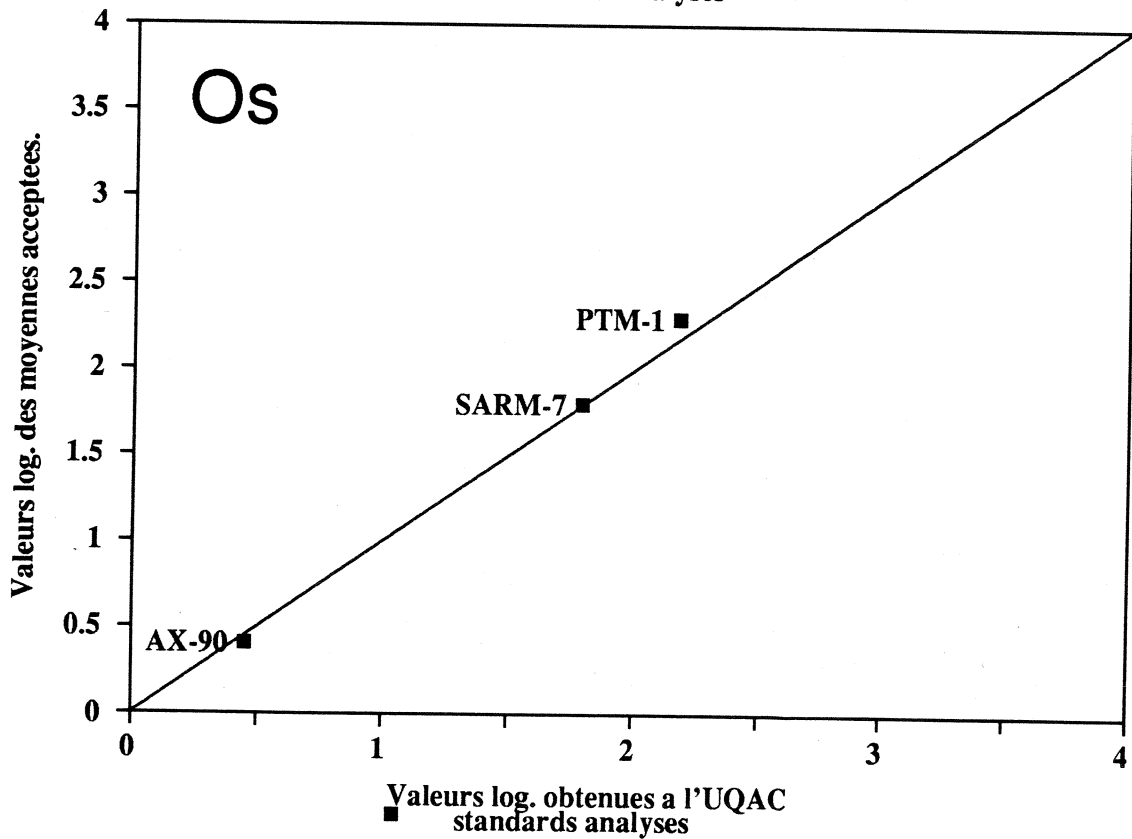
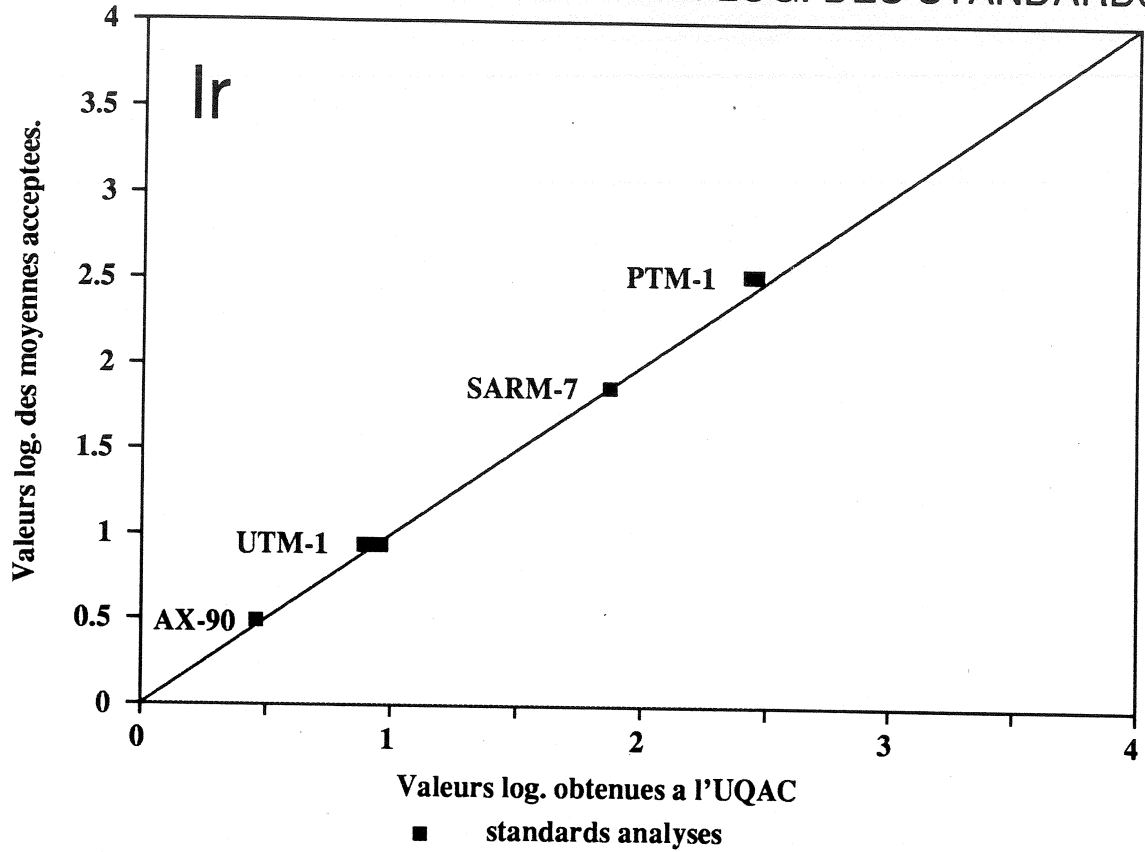


FIGURE 6

GRAPHIQUE DE LA VARIATION DES STANDARDS

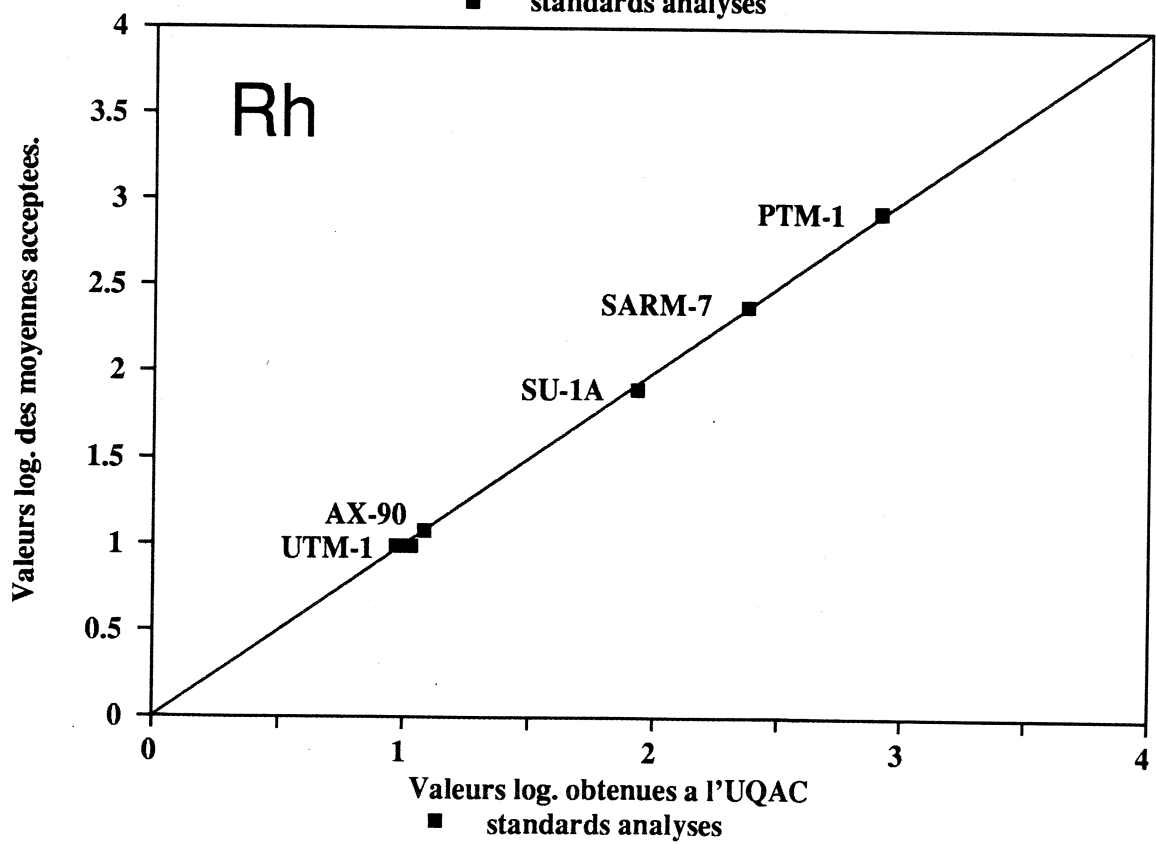
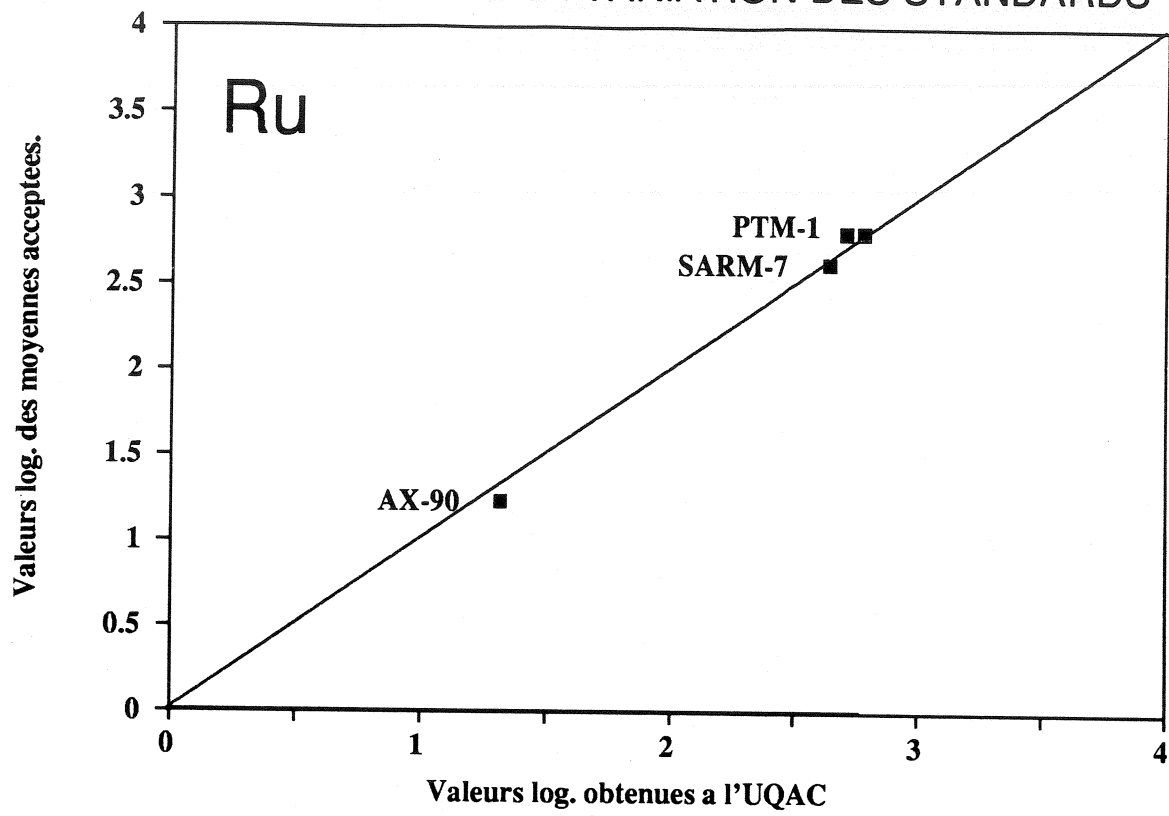


FIGURE 7

GRAPHIQUE DE LA VARIATION LOG. DES STANDARDS

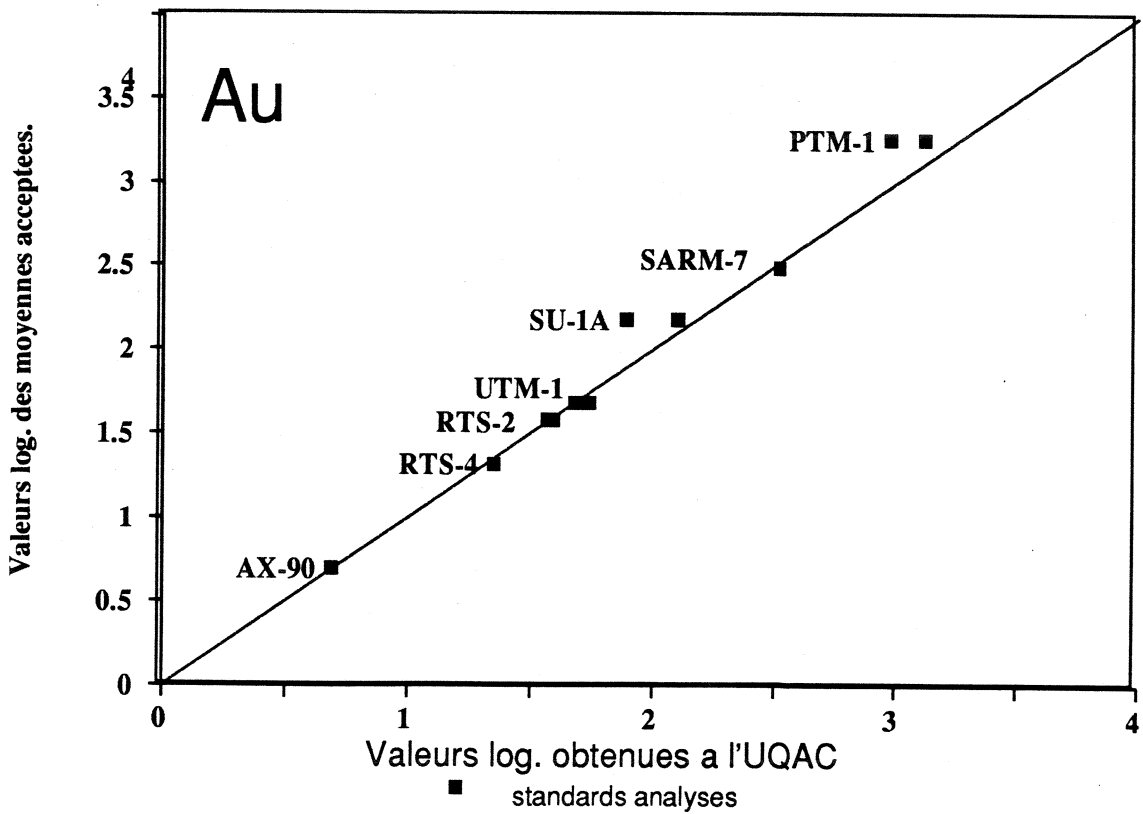
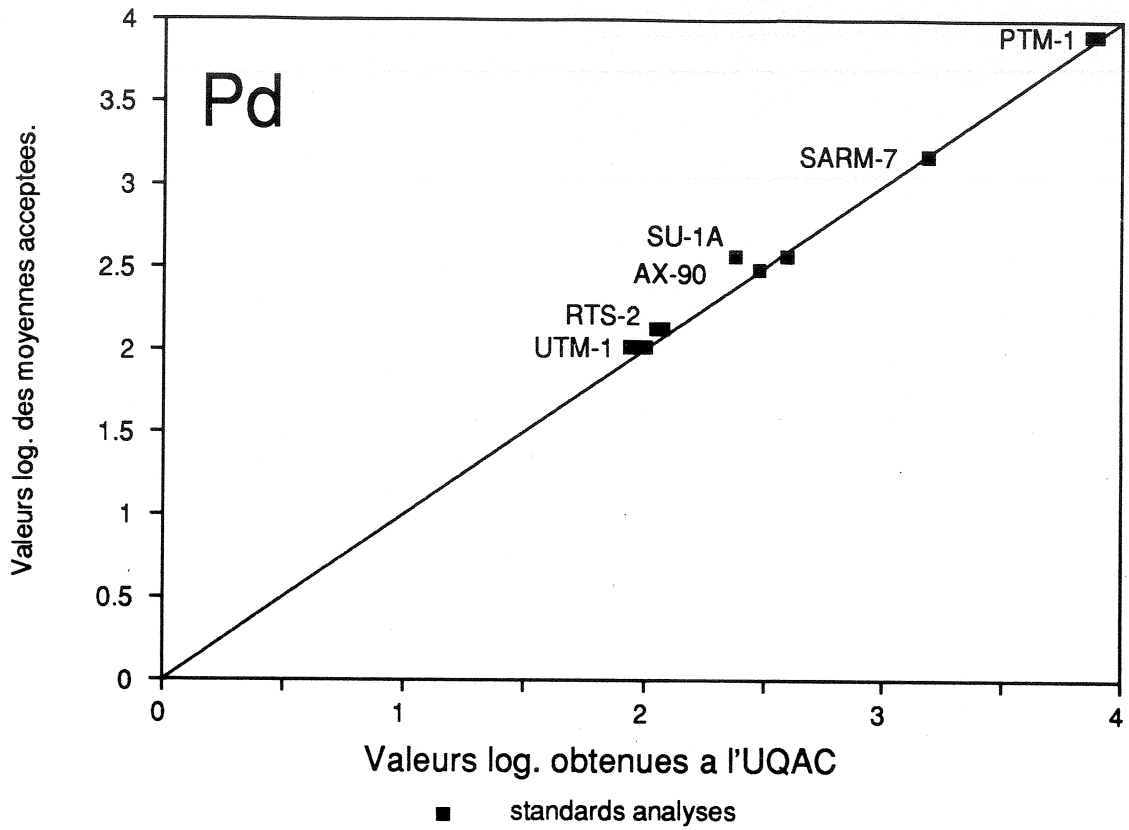
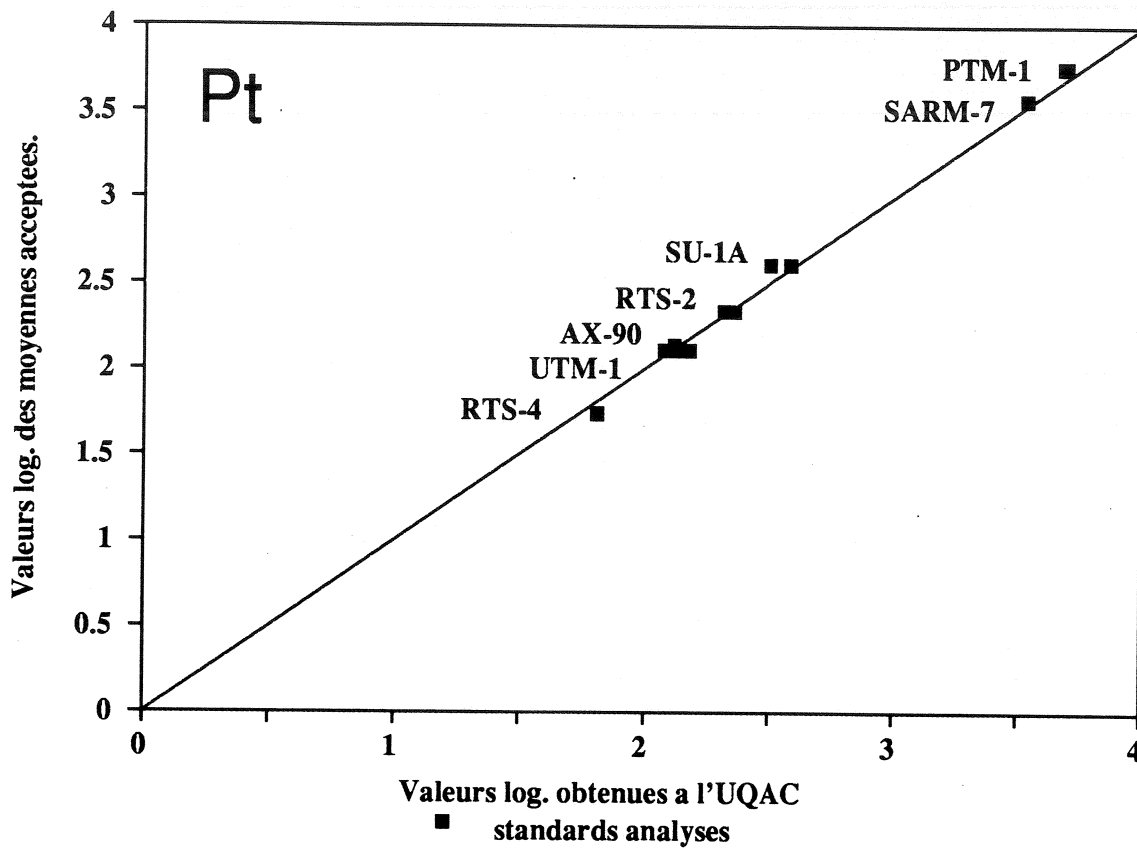


FIGURE 8
GRAPHIQUE DE LA VARIATION LOG. DES STANDARDS



INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

On constate que les graphiques logarithmiques des résultats censurés donnent une linéarité permettant de conclure à la validité des analyses de concentration des EGP et Au. On remarque qu'il y a deux standards qui en générale dévient la linéarité d'un élément:

| | |
|-----------------|-----------------|
| PTM-1 pour - Ru | Su-1A pour - Au |
| - Os | - Pd |
| - Au | - Pt |
| - Pt | |

Il faut considérer que PTM-1 et SU-1A sont des standards légèrement désuets et plus ou moins bien connus et nous n'avons effectués que deux analyses de chacun de ces standards. Pour l'échantillon SU-1A, seulement cinq grammes de poudre d'échantillon ont été utilisés pour l'analyse (à cause du fort pourcentage de Cu contenu dans l'échantillon), ce qui augmente le risque d'erreur. Cet échantillon n'est pas représentatif étant donné que son effet de pépité est augmenté par le peu de poudre utilisé qui entraîne une hétérogénéité du bouton de sulfure. Une analyse effectuée par Jackson et all, du "Memorial University of Newfoundland", a donné des résultats similaires à nos analyses, sauf pour ce qui est du rhénium, probablement à cause des interférences avec le Cu et Ar dans leur méthode (Tableau V). D'autres analyses du standard PTM-1, également effectuées par le laboratoire du

"Memorial University of Newfoundland", donnent des valeurs certifiées plus proches que les références que nous avons utilisées pour les éléments Os et Ru. Ceci nous permet d'avoir une meilleure confiance en ces éléments.

Il est nécessaire de procéder à une censure qui permet d'éliminer certains standards qui augmentent considérablement l'écart type. Les standards éliminés seront ceux qui en additionnant ou soustrayant l'écart type de la moyenne, demeureront au delà des nouvelles limites calculées. (Tableau VI).

Le platine, analysé d'après sept standards connus, donne de bons résultats de 1.03 ± 0.11 . L'erreur étant supérieure à 10%, il faut effectuer une censure des standards PTM-1 et d'un résultat de chacun des standards SU-1A et UTM-1. Les résultats censurés donnent 1.02 ± 0.05 pour cinq standards. L'erreur de 5% est inférieure à l'erreur expérimentale généralement acceptée de 10 %.

Le Rh a été analysé à l'aide de cinq standards et donne des résultats de 0.97 ± 0.06 , nécessitant une censure du standard PTM-1. Pour un nouveau résultat de 0.96 ± 0.05 .

Les analyses de trois standards ont donné pour le Ru, un résultat de 1.04 ± 0.17 , nécessitant une censure du standard AX-90 et d'une analyse de PTM-1. Les résultats censurés ont donné 1.03 ± 0.04 .

Pour l'Ir, l'analyse de quatre standards a donné des résultats de 1.07 ± 0.1 et les résultats censurés du

standard PTM-1 donne 1.02 ± 0.06 .

Le palladium est en général légèrement bas. L'analyse de six standards a donné 1.11 ± 0.14 et les résultats censurés d'une analyse de SU-1A donne 1.09 ± 0.07 .

Pour l'Au, nous avons analysé sept standards et effectués 14 comptages. L'analyse a donné 1.13 ± 0.35 ppb. Une première censure d'une analyse de chacun des standards SU-1A et PTM-1 donne 1.0 ± 0.13 . Ce résultat de 13 % nous incite à effectuer une deuxième censure des autres analyses des mêmes standards en plus d'une analyse se UTM-1. Les nouveaux résultats obtenus sont 0.96 ± 0.05 . On peut attribuer ces erreurs à un effet de pépité (hétérogénéité de l'échantillon analysé), et/ou à la préparation de l'or pendant la dissolution du bouton de sulfure dans l'acide chlorhydrique.

L'osmium, avec trois standards analysés donne 0.95 ± 0.04 , et les résultats censurés du AX-90 donnent 1.22 ± 0.14 . Avec seulement trois standards analysés on ne peut pas justifier un changement de calibration.

Pour justifier une nouvelle calibration d'un élément, il faut que la moyenne dépasse 1 ± 0.05 d'erreur. Les moyennes des éléments Pt, Au, Ir, Rh, Os et Ru varient entre les limites acceptables de 0.95 et 1.05. Le seul élément nécessitant une nouvelle calibration est le Pd, car sa moyenne est de 1.09, ce qui donne une marge d'erreur supérieure à 5%.